THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude MERLE
ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C.N.R.S.

«ÉTUDE DES EFFETS MAGNÉTO-OPTIQUES ET DE L'INTERACTION EXCITON-PHONON DANS LA SÉRIE JAUNE DE LA CUPRITE (Cu_2O)»

Soutenue le 17 juin 1974 devant la Commission d'Examen

MM. S. NIKITINE	Président
J. BADOZ	Examinateurs
F. BASSANI	
M. GROSMANN	
H. HAKEN	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548025_0008

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude MERLE

ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C.N.R.S.

«ÉTUDE DES EFFETS MAGNÉTO-OPTIQUES ET DE L'INTERACTION EXCITON-PHONON DANS LA SÉRIE JAUNE DE LA CUPRITE (Cu_2O)»

Soutenue le 17 juin 1974 devant la Commission d'Examen

MM. S. NIKITINE	Président	
J. BADOZ	Examinateurs	
F. BASSANI		
M. GROSMANN		
H. HAKEN		

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

Edition Décembre 1973

Président : Professeur G. OURISSON
Vice-Présidents : Professeur A. CHAUMONT
Professeur G. LAUSTRIAT
Secrétaire Général : G. KIEHL

PROFESSEURS, MAITRES DE CONFERENCES, DIRECTEURS ET MAITRES DE RECHERCHE DES U.E.R. RESPONSABLES DES DOCTORATS ES-SCIENCES

Doyens honoraires : A. KIRRMANN – P. LACROUTE – H.J. MARESQUELLE – J.H. VIVIEN – G. MILLOT.
Professeurs honoraires : P. de BEAUCHAMP – L. BOISSELET – H. CARTAN – G. CERF – C. CHABAUTY – A. CHRETIEN – J. DENY – Ch. EHRESMANN – Mlle S. GILLET – A. HEE – R. HOCART A. KIRRMANN – G. LEMEE – P. L'HERITIER – A. LICHNEROWICZ – A. MAILLARD H.J. MARESQUELLE – L. NEEL – J. PARROD – Ch. SADRON – F. TERROINE – H. VILLAT – H. WEISS – Et. WOLFF – J. YVON.
Maître de Conférences honoraire : R. WEIL.

Professeurs

J.	ROTHE	Physique du Globe
P.	LACROUTE	Astronomie
J.H.	VIVIEN	Zool. et Embryol. expérimentale
S.	GORODETZKY	Phys. Gén. et Physique Nucléaire
L.	SACKMANN	Mécanique des Fluides
M.	PEREY	Chimie Nucléaire
S.	GOLDSZTAUB	Minéralogie et Pétrographie
P.	JOLY	Biologie Générale
H.	BENOIT	Physicochimie macromoléculaire
P.	CUER	Physique générale et Phys. Corp.
G.	MILLOT	Géologie et Paléontologie
R.	LECOLAZET	Physique du Globe
H.	SAUCIER	Minéralogie
R.	ROHMER	Chimie Minérale
A.	GAGNIEU	Botanique
F.	STUTINSKY	Physiologie Générale
B.	WURTZ	Chimie Biologique
J.	BRENET	Electrochimie
J.P.	EBEL	Chimie Biologique
G.	OURISSON	Chimie
A.	COCHE	Physique Nucléaire
R.	CERF	Physique Générale
J.	FRENKEL	Mathématiques
A.	DELUZARCHE	Chimie
R.	ARMBRUSTER	Physique
A.	ROCHE	Physique du Globe
L.	HIRTH	Microbiologie
A.	FUCHS	Mécanique rationnelle
A.	GALLMANN	Physique
P.	MIALHE	Physiologie animale
D.	MAGNAC	Physique
M.	DAUNE	Biophysique
J.P.	ADLOFF	Chimie Nucléaire
D.	BERNARD	Méthode math. de la Physique
E.	DANIEL	Physique expérimentale
P.	CHEVALLIER	Physique
G.	REEB	Topologie
J.	WUCHER	Physique
M.	BRINI	Chimie
H.	DURANTON	Botanique
R.	WEISS	Chimie
P.	FEDERLIN	Chimie
J.P.	SCHWING	Chimie
M.	SIESKIND	Physique
G.	MONSONEGO	Physique Théorique
C.	WIPPLER	Physicoch. des Hts Polymères industriels
G.	WEILL	Physique
A.	CLAUSS	Chimie
E.	FOLLENIUS	Zoologie
J.	LUCAS	Géologie
J.J.	THIEBOLD	Biologie animale
G.	GLAESER	Mathématiques
J.H.	WEIL	Chimie Biologique
D.	FOATA	Mathématiques
H.	DANAN	Physique Atom. et Physique du Solide
X	FERNIQUE	Mathématiques
F.	GAUTIER	Physique
G.	SUTTER	Physique Electronique
V.	AVANISSIAN	Analyse Supérieure
F.	LACROUTE	Biologie Végétale
J.P.	EBERHART	Minéralogie
J.M.	LEHN	Chimie
Cl.	ROBERT	Physique
F.	BECKER	Physique mathématique
Fr.	SCHALLER	Biologie Générale
Fr.	GAULT	Chimie organique
M.	GOUNOT	Botanique
J.	DEHAND	Chimie Minérale
C.	GODBILLON	Mathématiques
J.	ROUX	Botanique
R.	VOLTZ	Physique Théorique
A.	MICHARD	Géologie
Y.	BOULANGER	Chimie Biologique
J.J.	RIEHL	Chimie
R.	GERARD	Mathématiques
M.	DAIRE	Chimie Phys. ind. et Sc. des Matériaux
G.	DUNOYER de SEGONZAC	Géologie
J.P.	JOUANOLOU	Mathématiques
Cl.	DELLACHERIE	Mathématiques
Ph.	RICHARD	Physiologie animale
J.	FARAUT	Mathématiques
J.P.	RAMIS	Mathématiques générales

Professeurs Associés

A. BANDERET (E.A.H.P.) – H. HAKEN (Phys.) – A.H.M. LEVELT (Math.) – O. LAUDAL (Math.) – R. MILNE (Microbiologie) – L.R. NARANAYAN (Chimie) – C. VIRGILI (Géologie).

Professeurs Conventionnés

V. HOENIG (Médecine), C. KIWIET de JONGE (Géographie)

Maîtres de Conférences Conventionnés

J.P. BAUER (Psychologie) – P. CAHN (Psychologie) – N. KONO (Mathématiques) – A. TABOURET-KELLER (Psychologie)

Maîtres de Conférences et Chargés d'Enseignement

M.	GROSSMANN	Physique
Ph.	ROPARTZ	Psycho-Physiologie
G.	SOLLADIE	Chimie Organique
P.	BENVENISTE	Physiologie végétale
D.	VIAUD	Mathématiques
R.	KIRSCH	Zoologie
J.	SOMMER	Chimie appliquée
A.	HINSCHBERGER	Chimie Physique
J.	BROSSAS	Chimie Macromoléculaire
M.	LEROY	Chimie
C.	PESKINE	Mathématiques
M.J.	SCHWING	Chimie Physique
J.Cl.	BERNIER	Chimie Générale
J.J.	FRIED	Mécanique des Fluides
J.	LEITE-LOPEZ	Physique Nucl & Corpusculaire

Maître de Conférences adjoint

J.	SITTLER	Géologie

Professeurs et Maîtres de Conférences du C.U.H.R.

P.	TAGLANG	Physique
J.P.	DONNET	Chimie Physique
R.	WEY	Chimie
J.	STREITH	Chimie
J.	MARTINET	Mathématiques
G.	SCHIFFMANN	Mathématiques
J.	FAURE	Chimie Physique
Fr.	SCHMITT	Physique
Chr.	WINTER	Physique
A.	JAEGLE	Physique
A.	KALT	Chimie Physique
R.	LUTZ	Mathématiques
J.	LAFAYE MR	Physicochimie atom. - ionique
B.	SIFFERT MR	Cristallo. et Mi néralogie

Professeurs et Maîtres de Conférences des I.U.T.

Strasbourg

Ch.	TANIELLIAN	Chimie
M.	GROSS	Chimie

Mulhouse

G.	PERNY	Physique Appliquée
R.	MANQUENOUILLE	Mathématiques Appliquées
G.	METZGER	Electronique
B.	LAVILLE St-MARTIN	Physique Appliquée
R.	STEIN	Physique Electronique

Directeurs et Maîtres de Recherche

J.F.	BIELLMANN	DR	Chimie
P.	BOUVEROT	DR	Physiol. respiratoire
P.	DEJOURS	DR	Physiol. respiratoire
A.	KNIPPER	DR	Phys. nucl. et corpus.
A.	KOVACS	DR	Physicochim. macromol.
J.	MARCHAL	DR	Physicochim. macromol.
P.A.	MEYER	DR	Mathématiques
A.J.P.	MEYER	DR	Physique
J.	MEYER	DR	Botanique
C.	MIALHE	DR	Physiologie
S.	NIKITINE	DR	Physique
A.	PETROVIC	DR	Médecine
P.	REMPP	DR	Physicochim. macromol.
A.	SKOULIOS	DR	Physicochim. macromol.
R.	WEIL	DR	Minéralogie
A.	ZUCKER	DR	Physique Théorique
F.	BECK	MR	Physique nucléaire
J.P.	BECK	MR	Physiologie
M.	BONHOMME	MR	Géologie
H.	BRAUN	MR	Physique corpusculaire
S.	CANDAU	MR	Physique
M.	CHAMPAGNE	MR	Biophysique
J.P.	COFFIN	MR	Phys. nucl. et corpus.
A.	CORET	MR	Physique
M.	CROISSIAUX	MR	Physique nucléaire
M.	DARTIGUENAVE	MR	Chimie Minérale
J.	DOUBINGER	MR	Géologie
S.	EL KOMOSS	MR	Physique
J.P.	VON ELLER	MR	Géologie
J.M.	FRANCK-NEUMANN	MR	Chimie organ. biol.
E.	FRANTA	MR	Physicochimie moléculaire
J.M.	FRIEDT	MR	Physicochim. atom.-ionique
A.	FRIDMANN	MR	Physique corpusculaire
Y.	GALLOT	MR	Physicochim. macromol.
J.B.	GRUN	MR	Physique
G.	KAUFFMANN	MR	Chimie
A.	LLORET	MR	Physique corpusculaire
Th.	MULLER	MR	Physique
G.	MUNSCHY	MR	Physique
M.	NAUCIEL-BLOCH	MR	Physique des Solides
M.	PATY	MR	Physique Corpusculaire
R.	PFIRSCH	MR	Botanique
A.	PORTE	MR	Physiologie
J.	POUYET	MR	Biophysique
J.	RINGENSEN	MR	Physique
J.P.	ROTH	s/Dir. C.R.M.	Physicochim. macromol.
F.	SCHEIBLING	MR	Spectrométrie nucléaire
N.	SCHULTZ	MR	Physique nucléaire
P.	SIFFERT	MR	Phys. rayon.&Electron.nucl.
Cl.	SITTLER	MR	Géologie
Cl.	STRAZIELLE	MR	Physicochim. macromol.
M.	SUFFERT	MR	Basses Energies
Y.	TARDY	MR	Géologie
R.	VAROQUI	MR	Physicochim. macromol.
A.	VEILLARD	MR	Chimie
A.	WAKSMANN	MR	Neurochimie
G.	WALTER	MR	Phys. rayon.& Electron.nucl.
J.P.	WENIGER	MR	Zoologie
J.	WITZ	MR	Biologie Cellulaire
R.	WOLFF	MR	Chimie
R.	ZANA	MR	Physicochim. macromol.
J.P.	ZILLINGER	MR	Physique

A Monsieur Serge NIKITINE

Directeur de Recherche au C.N.R.S.
Directeur du Laboratoire de Spectroscopie
et d'Optique du Corps Solide

Hommage respectueux et reconnaissant.

A Agnès,

Iris, Estelle et Vincent

A mes parents

Je prie Monsieur S. NIKITINE, Directeur du Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde gratitude, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et fait bénéficier de ses précieux conseils. Il a eu une part très active dans certaines des recherches exposées ici. Ses suggestions, ainsi que ses critiques, m'ont considérablement aidé à progresser.

Monsieur le Professeur HAKEN a analysé une grande partie de mes résultats expérimentaux, en en dégageant le sens physique. Qu'il trouve ici l'expression de ma considération et de ma reconnaissance pour la patience qu'il a eue lors de nos discussions.

Monsieur BADOZ, Directeur de Recherche au C.N.R.S. et Monsieur le Professeur BASSANI me font l'honneur de siéger dans ce jury de thèse. Je les en remercie vivement. Chacun d'eux, lors de séminaires à Strasbourg, ou à travers ses publications, m'a permis de progresser dans mes recherches. Je souhaite qu'à l'occasion de cette thèse, des projets de collaboration puissent se préciser.

Je remercie également Monsieur GROSMANN, Maître de conférence, pour avoir accepté de faire partie de ce jury et pour son aide amicale.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur C. WECKER, Assistant à l'U.L.P., qui a collaboré à une partie de mes expériences, et qui m'a considérablement aidé lors de la phase finale de la rédaction. En espérant pouvoir l'aider aussi efficacement dans le futur.

Monsieur CERTIER, Maître de Conférence, m'a guidé à mon arrivée au laboratoire. Il a su m'intéresser aux sujets de recherche qui sont abordés ici et je lui en suis reconnaissant.

Une partie des expériences décrites ici ont été effectuées avec Messieurs A. DAUNOIS, Attaché de Recherche, et J.L. DEISS, Maître-Assistant. Je tiens à souligner le plaisir que j'ai pris à cette collaboration amicale, où j'ai pu apprécier leur compétence.

Je remercie également les Docteurs K. CHO, M.A. KAHN et G. WITTLINGER et Monsieur S. SIMON, qui m'ont directement aidé pour certains calculs, théoriques ou numériques. Sans leur dévouement, certains des problèmes rencontrés dans ce travail n'auraient pu être résolus.

Je suis très reconnaissant à Messieurs J. BIELMANN, J.B. GRUN, J. RINGEISSEN et J.P. ZIELINGER des conseils et de l'aide qu'ils m'ont apportés.

Une partie des résultats décrits ici n'est compréhensible que grâce aux progrès expérimentaux et théoriques réalisés ces dernières années. Les travaux de C. CARABATOS et C. SCHWAB, en particulier, m'ont apporté des éléments décisifs. Qu'il soit rendu hommage à leur compétence scientifique.

Je voudrais également dire le profit et le plaisir que j'ai retiré de mes contacts avec l'ensemble des chercheurs du laboratoire. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je sais gré au service de cristallogénèse du laboratoire, et plus spécialement à Madame ROBINO, de m'avoir fourni la majorité des échantillons que j'ai étudié.

Les expériences présentées ici n'auraient pu être menées à bien sans le dévouement du personnel technique et administratif du laboratoire, qui m'a considérablement aidé, à divers titres, et que je remercie vivement.

Enfin Mademoiselle KILIAN, Messieurs JAMBOIS, NORTH et BERNET ont réalisé l'essentiel du travail nécessaire pour la publication de cette thèse. Je les remercie beaucoup pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION

PARTIE A : RAPPELS THEORIQUES

CHAPITRE I : THEORIE DE L'EXCITON NON PERTURBE

I, 1 - Modèles excitoniques..... 3
I, 2 - Théorie simple de l'exciton de Wannier..... 4
I, 3 - Spectres d'absorption excitonique..... 10

CHAPITRE II : THEORIE DE L'EXCITON EN PRESENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE

II, 1 - Théorie de la masse effective pour des bandes dégénérées..... 18
II, 2 - Théorie de la masse effective en présence d'un champ magnétique..... 21
II, 3 - Transitions interbandes en présence d'un champ magnétique..... 23
II, 4 - Effet des spins..... 25
II, 5 - Action d'un champ magnétique sur un spectre excitonique..... 27

CHAPITRE III - THEORIE DE L'EXCITON EN PRESENCE DE PHONONS

III, 1 - Interaction exciton-phonon..... 34
III, 2 - Largeur des raies excitoniques..... 39
III, 3 - Déplacement du spectre en fonction de la température..... 44
III, 4 - Transitions indirectes..... 46
III, 5 - Propriétés électriques..... 46

CHAPITRE IV - DONNEES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES SUR LA CUPRITE

IV, 1 - Spectre excitonique..... 48

IV, 2 - Symétrie des bandes de valence et masses effectives..... 50
IV, 3 - Données sur les propriétés magnéto-optiques de la série jaune..... 55
IV, 4 - Données sur les phonons..... 57

PARTIE B : METHODES ET APPAREILS DE MESURE

CHAPITRE V - PRINCIPE ET AVANTAGES DES METHODES DE MESURE UTILISEES

V, 1 - Mesures différentielles..... 63
V, 2 - Modulation de la longueur d'onde..... 65
V, 3 - Modulation de la polarisation..... 69
V, 4 - Conclusion..... 72

CHAPITRE VI - MONTAGE EXPERIMENTAL : DISPOSITIFS SPECTROSCOPIQUES

VI, 1 - Ensemble de mesure..... 75
VI, 2 - Modulation de la polarisation..... 76
VI, 3 - Modulation de la longueur d'onde..... 80
VI, 4 - Densitomètre différentiel..... 83

CHAPITRE VII - MONTAGE EXPERIMENTAL : DISPOSITIFS DE PRODUCTION DU CHAMP MAGNETIQUE ET DISPOSITIFS CRYOGENIQUES

VII, 1 - Production du champ magnétique..... 91
VII, 2 - Dispositifs cryogéniques..... 94

PARTIE C : ETUDES MAGNETO-OPTIQUES DE LA SERIE JAUNE ; RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE VIII - ETUDE MAGNETO-OPTIQUE DES POLYCRISTAUX

VIII, 1 - Etude photographique des raies principales.... 100
VIII, 2 - Etude photographique des raies de structure fine..... 106

VIII, 3 - Etude en modulation de la polarisation..... 108
VIII, 4 - Conclusion..... 110

CHAPITRE IX - ETUDES MAGNETO-OPTIQUES DE MONOCRISTAUX

IX, 1 - Spectre à champ nul..... 114
IX, 2 - Spectres magnéto-optiques : généralités.... 117
IX, 3 - Raies 2P et 3P en présence du champ magnétique..... 119
IX, 4 - Etudes magnéto-optiques des raies 2P et 3P : résultats de GROSS et al..... 124
IX, 5 - Raies nP ($n \geq 4$) en présence du champ magnétique..... 125
IX, 6 - Raies de structure fine et spectres en présence de champs électrique et magnétique parallèles..... 126

PARTIE D : ETUDES MAGNETO-OPTIQUES DE LA SERIE JAUNE : INTERPRETATION

CHAPITRE X - DECOMPOSITION D'UNE RAIE nP EN PRESENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE FAIBLE

X, 1 - Etude qualitative..... 133
X, 2 - Détermination de la symétrie du niveau P_3.. 142
X, 3 - Analyse quantitative..... 142
X, 4 - Comparaison avec l'expérience : champs faibles..... 156
X, 5 - Comparaison avec l'expérience : champ fort..... 160
X, 6 - Discussion..... 161
X, 7 - Conclusion..... 163

CHAPITRE XI - ANALYSE DES RESULTATS MAGNETO-OPTIQUES EN CHAMPS MAGNETIQUES FORTS

XI, 1 - Décomposition des raies P..... 165

XI, 2 - Analyse des résultats expérimentaux concernant les échantillons polycristallins.. 166
XI, 3 - Comparaison avec certains résultats antérieurs..... 169
XI, 4 - Raies de structure fine..... 171
XI, 5 - Oscillations dans le continuum..... 172
XI, 6 - Conclusion..... 174

PARTIE E : INTERACTIONS EXCITON-PHONON DANS LA SERIE JAUNE DE Cu_2O

CHAPITRE XII - TRANSITIONS INDIRECTES VERS L'ETAT 1S DE LA SERIE JAUNE

XII, 1 - Etude expérimentale de l'absorption..... 180
XII, 2 - Interprétation des résultats obtenus en absorption..... 182
XII, 3 - Etude expérimentale de la luminescence..... 186

CHAPITRE XIII - ETUDE DU PROFIL DE LA RAIE n = 1 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

XIII, 1 - Introduction..... 192
XIII, 2 - Données sur le montage expérimental..... 193
XIII, 3 - Analyse des résultats expérimentaux..... 194
XIII, 4 - Erreurs expérimentales..... 197
XIII, 5 - Résultats expérimentaux..... 199
XIII, 6 - Discussion..... 200
XIII, 7 - Conclusion sur l'étude de la raie n = 1..... 206
XIII, 8 - Analyse de quelques expériences et conclusions sur le couplage exciton-phonon dans Cu_2O..... 207

CONCLUSION GENERALE..... 213

INTRODUCTION

L'étude des spectres excitoniques a fait l'objet de nombreux travaux et a largement contribué aux progrès réalisés dans la connaissance des propriétés électroniques des semiconducteurs et des isolants.

Dans de nombreux cas, des calculs de bande ont été entrepris et les propriétés optiques des corps sont bien comprises. Les études peuvent alors s'orienter vers des sujets plus subtils, nécessitant des moyens techniques plus élaborés et un affinement de la théorie. Tel est le cas des études spectroscopiques en présence de perturbations telles que champs extérieurs, température ou impuretés.

Les travaux que nous présentons concernent l'un des corps dont les propriétés excitoniques sont les mieux connues : la cuprite (Cu_2O). Nous y étudions deux aspects importants :

- les effets magnéto-optiques et
- le couplage exciton-phonon dans la série jaune.

Le premier de ces effets devrait permettre de mieux préciser certaines symétries excitoniques et de déterminer certaines constantes comme les facteurs gyromagnétiques et les masses effectives des porteurs. En fait, de nombreuses études expérimentales antérieures n'ont pas encore fourni une description claire du phénomène et n'ont permis aucune conclusion sûre. Notre but est de compléter les résultats déjà acquis et d'essayer d'apporter certains éléments décisifs quant à la compréhension de l'ensemble des résultats connus.

Par ailleurs, nous avons étudié le couplage exciton-phonon, par le biais de mesures spectroscopiques en fonction de la température. Ce couplage est responsable, en particulier des transitions excitoniques indirectes, du déplacement et de l'élargissement des raies avec la température. Il limite la durée de vie des porteurs et sa connaissance présente donc un intérêt fondamental.

Les études présentes nous permettent de préciser l'interaction de l'exciton avec un certain nombre de phonons et, par ailleurs, de montrer l'importance et le mode d'action de certains défauts cristallins agissant concurremment avec les phonons. Pour réaliser l'ensemble de nos études, nous avons développé des méthodes de mesure différentielles, dont la sensibilité a permis d'apporter des éléments expérimentaux originaux. Ces méthodes sont communes aux deux types d'études réalisées : ceci explique l'intérêt que nous portons à deux aspects de la spectroscopie qui ne sont pas directement liés, mais qui peuvent fournir des résultats complémentaires indispensables à une compréhension globale des propriétés optiques et électroniques d'un corps.

Nous rappellerons, dans la première partie de cet exposé, les propriétés excitoniques et les développements théoriques nécessaires à la compréhension des résultats expérimentaux. Nous décrivons dans la deuxième partie, nos méthodes et nos appareils de mesure. La troisième partie est consacrée aux résultats expérimentaux des études magnéto-optiques et à leur analyse, et la quatrième aux études liées à l'interaction exciton-phonon. Enfin, une conclusion générale complète ce travail.

-o-o-o-o-o-o-

PARTIE A

RAPPELS THEORIQUES

CHAPITRE 1

THEORIE DE L'EXCITON NON PERTURBE

Dans ce chapitre nous rappellerons les propriétés fondamentales de l'exciton, (spectre d'énergie, fonctions d'onde et absorption excitoniques). Ces propriétés ont été largement décrites et l'on peut se référer aux articles de revue d'Elliott[1], Haken[2] Nikitine[3], Knox[4], Gross[5] et Dimmock[6].

Par la suite, nous aurons à considérer deux types de perturbations : la température et le champ magnétique. Dans tous les cas nous nous placerons dans l'approximation de la masse effective. La série jaune de la cuprite étant formée à partir de deux bandes ayant simplement une dégénérescence de spin, et dont les extrema sont situés à $\vec{K} = 0$, nous nous limiterons à ce cas simple dans les développements théoriques. Cependant, l'étude de l'exciton en présence du champ magnétique nécessite un formalisme identique à celui utilisé en présence de bandes dégénérées et qui sera développé dans le chapitre II.

I, 1 - MODELES EXCITONIQUES

Dans un semi-conducteur ou un isolant parfait, l'état fondamental est décrit, en théorie des bandes, à l'aide de la bande supérieure totalement occupée, dite bande de valence, et de la première bande non occupée, dite bande de conduction. Sous l'action d'une perturbation extérieure (photon) on peut faire passer le cristal dans un état excité, un électron quittant la bande de

valence pour la bande de conduction. L'interaction de cet électron avec l'ensemble des autres électrons peut être décrite à l'aide d'une interaction coulombienne avec le "trou" créé dans la bande de valence. Cette interaction entre deux particules de charges opposées donne lieu à des états non liés (continuum) et à des états discrets, comme pour l'atome d'hydrogène. Partant de ce modèle simple, on peut distinguer deux cas :

a) l'exciton localisé (ou de Frenkel[7]) : le trou et l'électron sont fortement liés à un atome. L'exciton ainsi constitué ne peut se mouvoir que difficilement dans le cristal. Ce cas correspond aux solides où les atomes sont faiblement liés entre eux;

b) l'exciton délocalisé (ou de Wannier[8]) est au contraire faiblement lié à un atome et peut de ce fait se mouvoir facilement dans le cristal. Il existe dans les solides où les atomes sont fortement liés entre eux. L'état électronique excité du cristal (exciton) fait alors intervenir un grand nombre d'atomes. C'est le cas de la majorité des semi-conducteurs et en particulier de la cuprite. Nous nous bornerons donc à l'étude de ce cas, et rappellerons dans les chapitres suivants quelques éléments théoriques.

I, 2 - THEORIE SIMPLE DE L'EXCITON DE WANNIER[9, 10, 3]

I, 2, 1. Potentiel d'interaction

Nous avons expliqué la formation d'excitons en tenant compte de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou. Cette interaction serait du type :

$$-\frac{e^2}{|\vec{r}_e - \vec{r}_t|} = -\frac{e^2}{r}$$

dans le vide, en désignant par $\vec{r}_e$ et $\vec{r}_t$ les vecteurs position respectifs de l'électron et du trou. Dans un solide, il existe des phénomènes d'écrantage, dus à la polarisation électronique et à celle du réseau. Pour de grandes orbites excitoniques, le mouvement

relatif de l'électron et du trou est lent, et l'écrantage se fait à la fois par les électrons et le réseau. Le potentiel d'interaction s'écrit alors :

$$-\frac{e^2}{\varepsilon_o r} \qquad \text{(I, 1)}$$

où ε_o est la constante diélectrique statique. Au fur et à mesure que l'on considère des excitons de petits rayons, le mouvement relatif du trou et de l'électron augmente et, à la limite, le réseau ne peut plus suivre ce mouvement. Le potentiel d'interaction devient :

$$-\frac{e^2}{\varepsilon_\infty r} \qquad \text{(I, 2)}$$

où ε_∞ est la constante diélectrique optique. Pour un rayon quelconque, le potentiel d'interaction a une forme complexe, étudiée par Haken[3].

Dans la suite, nous prendrons le potentiel d'interaction sous la forme (I, 1). La différence entre ce potentiel et le potentiel réel pourra éventuellement être traitée comme une perturbation.

I.2.2. Fonctions d'onde excitoniques

Considérons un modèle à deux bandes ayant chacune uniquement une dégénérescence de spin, et désignons par :

$$\psi_{ci,\vec{k}'}(\vec{r}_e) \quad \text{et} \quad \psi_{vj,\vec{k}}(\vec{r}_t)$$

les fonctions d'onde respectives d'un électron de la bande de conduction ci (i = 1, 2), caractérisé par sa position $\vec{r}_e$ et son vecteur d'onde $\vec{k}'$, et d'un trou de la bande de valence vj (j = 1, 2) caractérisé par $\vec{r}_t$ et $\vec{k}$.

Un état excité du cristal (exciton) se différencie de l'état fondamental par la présence de l'électron ci-dessus dans la bande ci et par l'absence de l'électron dans la bande de valence vj. En terme d'électron et de trou un tel état sera représenté par la fonction à deux particules :

$$\psi_{i,j}(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = \psi_{ci,\vec{k}_e}(\vec{r}_e)\ \psi_{vj',\vec{k}_t}(\vec{r}_t)$$

où (I, 3)

$$\psi_{ci,\vec{k}_e}(\vec{r}_e) = \psi_{ci,\vec{k}'}(\vec{r}_e)$$

est la fonction d'onde de l'électron et où la fonction d'onde du trou est :

$$\psi_{vj',\vec{k}_t} = \theta\psi_{vj,\vec{k}}(\vec{r}_t) \qquad \text{(I, 4)}$$

θ est l'opérateur d'inversion du temps, introduit si l'on veut tenir compte des spins.

En l'absence de champ magnétique, le trou et l'électron manquant sont caractérisés par la même énergie, mais par des moments opposés. L'état décrit par la fonction d'onde (I, 3) a donc un vecteur d'onde total

$$\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{k}_e + \vec{k}_t \qquad \text{(I, 5)}$$

Cependant en présence de l'interaction électron-trou, la fonction (I, 3) n'est pas une fonction propre du cristal. Pour obtenir une telle fonction (approximative) on formera une combinaison linéaire de fonctions du type (I, 3) soit :

$$\psi^{n,\vec{K}}(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = \sum_{c,\vec{k}_e} \sum_{v,\vec{k}_t} A^{n,\vec{K}}_{c,v}(\vec{k}_e, \vec{k}_t)\, \psi_{c,\vec{k}_e}(\vec{r}_e)\, \psi_{v,\vec{k}_t}(\vec{r}_t) \qquad \text{(I, 6)}$$

où n et K caractérisent l'état excitonique.

Pour aller plus avant, nous ferons les hypothèses simplificatrices suivantes :

a) le potentiel d'interaction V(r) varie peu sur le volume d'une cellule élémentaire. Ceci n'est bien entendu pas valable quand $r \to o$, mais pour de larges orbites excitoniques, cette hypothèse peut être acceptée. Si ce rayon est comparable à la dimension d'une cellule, les développements ultérieurs ne seront pas valables.

b) la partie périodique $u_{s,\vec{k}}(\vec{r})$ des fonctions de Bloch électroniques :

$$\psi_{s,\vec{k}}(\vec{r}) = N^{-\frac{1}{2}}\, e^{i\vec{k}.\vec{r}}\, u_{s,\vec{k}}(\vec{r}) \qquad \text{(I, 7)}$$

où s est l'indice relatif aux bandes, varie lentement en fonction de $\vec{k}$ dans la zone de Brillouin. Ceci est généralement valable, si bien que l'on pourra développer, pour $\vec{k}$ petit :

$$u_{s,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{s,o}(\vec{r}) + \vec{k}\vec{\nabla}_k\, u_{s,o}(\vec{r}) + \ldots \qquad \text{(I, 8)}$$

En première approximation on ne gardera que le premier terme du développement.

Avec ces hypothèses, et en définissant la transformée de Fourier de la fonction $A_{c,v}^{n,\vec{K}}$ introduite dans la définition (I, 6) :

$$\phi_{c,v}^{n,K}(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}_e} \sum_{\vec{k}_t} \exp(i \vec{k}_e \vec{r}_e + i \vec{k}_t \vec{r}_t) A_{c,v}^{n,\vec{K}}(\vec{k}_e, \vec{k}_t) \quad (I, 9)$$

où V est le volume de la cellule élémentaire, on obtient l'équation différentielle bien connue :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_t^*} \nabla_t^2 + V(r) - E \right] \phi_{c,v}^{n,K}(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = 0 \quad (I, 10)$$

où m_e^* et m_t^* sont les masses effectives de l'électron et du trou, supposées isotropes.

Dans le cas de masses anisotropes, l'équation (I, 10) a une forme plus compliquée, que l'on peut écrire, sous sa forme la plus générale :

$$\left[E_c(-i\vec{\nabla}_e) - E_v(-i\vec{\nabla}_t) + V(r) - E \right] \phi_{c,v}^{n,\vec{K}}(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = 0 \quad (I, 11)$$

$E_c(-i\vec{\nabla}_e)$ est obtenu en remplaçant $\vec{k}_e$ par $-i\vec{\nabla}_e$ dans le développement de l'énergie cinétique de l'électron $E_c(\vec{k}_e)$ de la bande c. $\vec{\nabla}_e$ est le gradiant par rapport à $\vec{r}_e$ - On procède par analogie pour le trou de la bande v.

Les équations (I, 10)et(I, 11) sont connues sous le vocable d'équations de la masse effective de l'exciton. Leur résolution permet de déterminer à la fois les énergies propres et les fonctions propres ϕ_{cv}^{nK} . Il est alors possible de calculer les fonctions excitoniques définies par les relations (I, 6)et(I, 9).

Avant de résoudre ces équations, donnons quelques indications quant à l'obtention du développement des fonctions de Bloch (relations (I, 7)et(I, 8)) et du développement de l'énergie au voisinage des extrema des bandes.

Les développements cités ci-dessus ont été étudiés dans le formalisme de Bloch, au moyen d'une théorie de perturbation dite théorie du développement en $\vec{k}.\vec{p}$ ou approximation $\vec{k}.\vec{p}$.

Les fonctions d'onde électroniques d'une bande s quelconque sont solutions de l'équation

$$\left[\frac{p^2}{2m_o} + U(\vec{r})\right] \psi_{s,\vec{k}}(\vec{r}) = E_s(\vec{k})\ \psi_{s,\vec{k}}(\vec{r}) \qquad \text{(I, 12)}$$

où $U(\vec{r})$ est le potentiel effectif dans le cristal, m_o la masse de l'électron au repos et $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$.

En écrivant la fonction d'onde sous la forme (I, 7), l'équation ci-dessus donne :

$$\left[\frac{p^2}{2m_o} + \frac{\hbar\,\vec{k}.\vec{p}}{m_o} + \frac{\hbar^2k^2}{2m_o} + U(\vec{r})\right] u_{s,\vec{k}}(\vec{r}) = E_{s,\vec{k}}\cdot u_{s,\vec{k}}(\vec{r}) \qquad \text{(I, 13)}$$

qui se réduit à $\vec{k} = 0$ à :

$$\left[\frac{p^2}{2m_o} + U(\vec{r})\right] u_{s,o}(\vec{r}) = E_{n,o}(\vec{r}) \qquad \text{(I, 14)}$$

On voit apparaître dans l'équation (I, 13) les termes habituels $\frac{p^2}{2m_o} + U(\vec{r})$ ainsi qu'un terme d'énergie cinétique $\frac{\hbar^2k^2}{2m_o}$.
Il existe en outre, le terme en $\vec{k}.\vec{p}$, qui est traité comme une perturbation, d'où le nom de la méthode utilisée. Ce terme provoque à $\vec{k} \neq 0$ des mélanges entre différentes bandes et l'on peut établir les relations suivantes :

$$u_{s,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{s,o}(\vec{r}) + \sum_{s'}{}' u_{s',o}\cdot\frac{\hbar\vec{k}}{m_o}\,\frac{\vec{\Pi}_{s's}}{E_{s,o} - E_{s',o}}$$

$$E_{s,\vec{k}} = E_{s,o} + \frac{\hbar^2k^2}{2m_o} + \sum_{s'}{}' \sum_{\alpha,\beta} \frac{\hbar^2 k_\alpha k_\beta}{m_o^2}\cdot\frac{\Pi^\alpha_{ss'}\,\Pi^\beta_{s's}}{E_{s,o} - E_{s',o}} \qquad \text{(I, 15)}$$

où l'on définit :

$$p^{\alpha}_{s,s'} = \langle u_{s',o}(\vec{r}) \left| \hat{p}_{\alpha} \right| u_{s,o}(\vec{r}) \rangle \qquad \text{(I, 16)}$$

α (et β) prennent les valeurs x, y et z.
$E_{s,o}$ représente l'énergie de la bande s pour $\vec{k} = 0$. Dans les relations ci-dessus les sommations sont à effectuer sur toutes les bandes de valence et de conduction excepté la bande considérée (s). Dans le cas de bandes dégénérées ($E_{s,o} = E_{s'',o}$) on exclut également la ou les bandes s'' des sommations. Ceci est indiqué par le signe Σ'

Dans le cas général, on pourra définir à partir de la relation (I, 15) un tenseur de la masse effective de composantes $\left(\frac{1}{m^*_s}\right)_{\alpha\beta}$ tel que :

$$E_{s,\vec{k}} = E_{s,o} + \sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{1}{m^*_s}\right)_{\alpha\beta} \cdot \frac{\hbar^2}{2} \cdot k_\alpha k_\beta \qquad \text{(I, 17)}$$

Une comparaison de (I, 15)et(I, 17) permet de relier les composantes du tenseur de la masse effective aux coefficients de la relation (I, 13).

Un développement plus poussé de $u_{s,\vec{k}}(\vec{r})$ et $E_{s,\vec{k}}$ est inutile dans un grand nombre de cas pratiques.

Sous leur forme actuelle, les relations (I, 14)et(1, 15) n'ont qu'un intérêt limité. Cependant, le nombre de coefficients nécessaires à la détermination du tenseur de la masse effective est généralement restreint, compte-tenu de certaines relations de symétrie. Il est alors possible, en ne disposant que des fonctions d'onde et des énergies des bandes à $\vec{k} = 0$, d'obtenir un développement de l'énergie au voisinage de $\vec{k} = 0$. Cette méthode a permis de bien comprendre certaines expériences de résonance cyclotronique, pour lesquelles elle a été principalement développée.[11]

Un traitement rigoureux du problème et des applications à des cas concrets sont exposés dans un article de Kane[12].

I, 3 - SPECTRES D'ABSORPTION EXCITONIQUE

a) Energies propres : cas limites

Nous nous limitons toujours au cas où les bandes de valence et de conduction n'ont qu'une dégénérescence de spin et des extrema situés à k = 0. Nous supposerons en outre que les tenseurs de masse effective de l'électron et du trou sont isotropes :

$$\left(\frac{1}{m_e^*}\right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{m_e^*}\,\delta_{\alpha\beta} \qquad \left(\frac{1}{m_t^*}\right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{m_t^*}\,\delta_{\alpha\beta} \qquad \text{(I, 18)}$$

L'équation de la masse effective s'écrit alors sous la forme (I, 10)

Définissons les variables :

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_t$$

$$\vec{R} = \frac{m_e^*\,\vec{r}_e + m_t^*\,\vec{r}_t}{m_e^* + m_t^*} \qquad \text{(I, 19)}$$

et

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_t^*}$$

$$M = m_e^* + m_t^* \qquad \text{(I, 20)}$$

L'équation de la masse effective s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\,\nabla_r^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\,\nabla_R^2 - \frac{e^2}{\varepsilon_o r} - E\right]\phi_{e,v}^{n,K}(\vec{r},\vec{R}) = 0 \qquad \text{(I, 21)}$$

Définissons en outre :

$$\phi_{e,v}^{n,K}(\vec{r},\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\,e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}\,\varphi_{e,v}^{n}(\vec{r}) \qquad \text{(I, 22)}$$

On obtient alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 r} - \xi_n \right] \phi_{n,l,m}(\vec{r}) = 0 \qquad \text{(I, 23)}$$

L'énergie propre E de l'équation (I, 21) est reliée à ξ_n (équation (I, 23)) par :

$$E = \xi_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \qquad \text{(I, 24)}$$

Nous avons, par le biais de la définition (I, 22) séparé le mouvement de l'exciton en un mouvement relatif, obéissant à l'équation (I, 23) et en un mouvement du centre de masse, qui donne l'énergie cinétique :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2M}$$

Les solutions de (I, 23) sont les états hydrogénoïdes pour une masse réduite μ et une charge électronique $e\,\varepsilon_o^{-1/2}$.
Les énergies propres sont égales à :

$$\xi_n = E_G - \frac{R_e}{n^2} \qquad \text{(I, 25)}$$

où E_G est la séparation, à k = 0, entre les bandes de valence et de conduction considérées et R_e la constante de Rydberg excitonique

$$R_e = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon_o^2} \qquad \text{(I, 26)}$$

Les fonctions propres de l'équation (I, 23) sont des fonctions hydrogénoïdes de type ϕ_{nS}, ϕ_{nP}, etc....

Dans le présent modèle, les états nS, nP, nD, etc ... sont dégénérés. Cependant, en utilisant, au lieu du potentiel (I, 1) celui de Haken[3], la dégénérescence entre états de même nombre quantique principal n, mais de moments orbitaux différents, est levée. On a alors la relation :

$$\xi_{nS} < \xi_{nP} < \xi_{nD} \qquad \text{etc...}$$

Etudions maintenant les transitions de l'état fondamental vers les états excités du cristal, sous l'action de l'onde électromagnétique de la lumière. Nous considérons cette action comme faible et donc traitable comme une perturbation.

Dans le cas contraire, on se référera aux travaux de Hopfield [13] et Pekar [14].

Deux types d'absorption sont à considérer : l'absorption directe, où l'exciton est créé à l'aide d'un photon, et l'absorption indirecte où l'exciton est créé par absorption d'un photon et absorption ou émission simultanée d'un phonon.

I.3.a. Transitions directes

L'absorption due à des transitions entre le niveau fondamental ψ_o et un état excité $\psi_{cv}^{n\vec{K}}$ défini par la relation (I, 6) est proportionnelle à $|M|^2$ où

$$M = \sum_{c,v}^{n,\vec{K}} |e^{i\vec{q}\vec{r}}.\vec{\varepsilon}.\vec{p}|\ \psi_o > \qquad \text{(I, 27)}$$

Dans cette relation $\vec{q}$ est le vecteur d'onde de la lumière et $\vec{\varepsilon}$ le vecteur unitaire de son champ électrique. M n'est non nul que si $\vec{K} = \vec{q}$. Le vecteur d'onde de la lumière étant très petit, on pourra poser, dans la majorité des cas

$$\vec{q} = \vec{K} \simeq 0$$

On peut donc développer :

$$e^{i\vec{q}\vec{r}} = 1 + i\vec{q}\vec{r} + \ldots \qquad \text{(I, 28)}$$

et se limiter en première approximation, au premier terme de ce développement : l'absorption sera alors dénommée dipolaire électrique et M s'écrira :

$$M = \sum_{\vec{K}} A_{c,v}^{n,o}(\vec{K}, -\vec{K}) < u_{v,\vec{K}} |\vec{\varepsilon}.\vec{p}| u_{c,\vec{K}} > \qquad \text{(I, 29)}$$

Développons cette expression au voisinage de $\vec{K} = 0$:

$$ = \sum_{\vec{r}} A^{n,0}(\vec{r}, \ldots $$ [illegible]

(I, 30)

Si dans le développement le premier terme n'est pas nul, on peut montrer que

$$M = \langle u_{c,o} \, | \vec{\varepsilon}.\vec{p} | \, u_{v,o} \rangle \sqrt{NV} \, \psi^{n}_{c,v}(\vec{r} = 0) \qquad (I, 31)$$

où $\psi^{n}_{c,v}(\vec{r})$ est solution de l'équation (I, 23).

Seules des fonctions du type S ne sont pas nulles à l'origine. Le spectre est composé de raies nS, dont les énergies sont données par (I, 25) et dont l'intensité est proportionnelle à $\frac{1}{n^3}$.
L'absorption due aux états non liés (continuum) est proportionnelle à :

$$| \ [\text{illegible}] \ |\vec{\varepsilon}.\vec{p}| \, u_{v,o} \rangle |^2 = | \langle c \, |\vec{\varepsilon}.\vec{p}| \, v \rangle |^2$$

et varie avec l'énergie du phonon $h\nu$ en $(h\nu - E_G)^{\frac{1}{2}}$ quand $(h\nu - E_G) \gg R_e$.
Le spectre discret et le fond continu ci-dessus sont raccordés de façon continue, sans singularité pour [illegible] ; le spectre décrit ici est dit de première classe suivant Elliott[10] et Nikitine [illegible] .

Quand le premier terme du développement (I, 30) est nul, le second terme devient prépondérant. L'absorption est alors interdite pour $k = 0$. Pour $k \neq 0$, les fonctions d'onde électroniques sont obtenues par des mélanges entre les différentes bandes, d'après la relation (I, 15) et l'interdiction existant à $k = 0$ peut être levée.
La quantité M est alors proportionnelle à :

$$\langle c \, |\vec{M}| \, v \rangle \, \vec{\nabla}_r . \, \psi^{nK}_{cv} \qquad (I, 32)$$

avec :

$$\langle c \, |\vec{M}| \, v \rangle = \sum_{s} \frac{\langle c \, |\vec{p}| \, s \rangle \langle s \, |\vec{\varepsilon}.\vec{p}| \, v \rangle}{E_c - E_s} + \frac{\langle c \, |\vec{\varepsilon}.\vec{p}| \, s \rangle \langle s \, |\vec{p}| \, v \rangle}{E_v - E_s}$$

(I, 33)

La sommation s'effectuant sur toutes les bandes, excepté c et v. En utilisant la notation (I, 16) on peut écrire :

$$\langle c \left|\vec{M}\right| v\rangle = \Sigma'_s \frac{\vec{\Pi}_{cs}}{E_c - E_s} \langle s \left|\vec{\varepsilon}.\vec{p}\right| v\rangle + \frac{\vec{\Pi}_{sv}}{E_s - E_v} \langle c \left|\vec{\varepsilon}.\vec{p}\right| s\rangle \qquad \text{(I, 33')}$$

M n'est non nul, d'après (I, 32), que pour les fonctions d'onde P. Le spectre dit de deuxième classe est constitué de raies nP ($n \geqslant 2$) dont les énergies sont données par la relation (I, 25) et dont l'intensité est proportionnelle à $\frac{n^2 - 1}{5}$. L'absorption au voisinage de E_G est raccordée de façon continue à un bord dont l'intensité est proportionnelle à $|\langle c \left|M\right| v\rangle|^2$ et varie comme $(h\nu - E_G)^{3/2}$ pour $(h\nu - E_G) \gg R_e$.

L'absorption due aux transitions de seconde classe est beaucoup plus faible que celle des transitions de première classe (ceci est d'ailleurs nécessaire si l'on veut utiliser une théorie de perturbation, comme c'est le cas pour l'établissement de la relation (I, 33)).

Revenant à la relation (I, 28) nous pouvons considérer l'action du terme $i\vec{q}.\vec{r}$ négligé dans les calculs ci-dessus. On obtient alors les transitions quadrupolaires électriques[15] qui donnent naissance à des absorptions environ 10^{-6} fois plus faibles que celles des raies de première classe. On n'utilise pas dans la pratique, un développement plus poussé de $e^{i\vec{q}.\vec{r}}$, l'expérience ne permettant pas d'observer les transitions correspondant au terme en $q^2.r^2$.

On peut également tenir compte du champ magnétique de l'onde électro-magnétique de la lumière. On obtient, par analogie avec le champ électrique, les transitions dipolaire-magnétique, quadrupolaire-magnétique ect ... En fait, l'absorption dipolaire magnétique donne naissance à des raies dont l'intensité est comparable à celle des raies quadrupolaires électriques[16] ; elle est la seule que l'on ait à considérer dans la pratique.

I.2.2.2. Transitions indirectes

Dans ce cas l'exciton est créé avec un vecteur d'onde $\vec{K}$ à l'aide d'un photon de vecteur d'onde $\vec{q} \simeq 0$ et d'un phonon optique de vecteur d'onde $\vec{k}$ et d'énergie $\hbar\omega(\vec{k})$, émis ou absorbé par le réseau.

Désignons par Hph l'opérateur d'interaction électron-phonon, et caractérisons un état du cristal par un électron (ou un trou) dans la bande s, ayant un vecteur d'onde $\vec{k}$ et par le nombre d'occupation du phonon $n(\vec{k})$. On peut alors montrer que l'absorption est réalisée avec conservation des moments :

$$\vec{K} = \vec{k} + \vec{q}$$

et qu'elle est proportionnelle à :

$$\left[n(\vec{k}) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right] \sum_s \frac{\langle v, o, n(\vec{k}) | H_{ph} | v, \vec{k}, n(\vec{k}) + 1 \rangle}{E_v(\vec{k}) - E_s(o) \pm \hbar\omega(\vec{k})} \cdot$$

$$\cdot \frac{\langle c, o, n(\vec{k}) | H_{ph} | v, \vec{k}, n(\vec{k}) + 1 \rangle \langle s, \vec{k}, n(\vec{k}) + 1 | H_{ph} | v, \vec{k}, n(\vec{k}) + 1 \rangle}{E_c(o) - E_s(\vec{k}) \pm \hbar\omega(\vec{k})}$$

(I, 34)

La solution correspondant à $n(\vec{k}) + 1$ est due à la création d'un phonon, et celle à $n(\vec{k})$ à la destruction d'un phonon.

L'absorption est en outre proportionnelle à la densité des états finaux. Dans la majorité des cas, on pourra admettre que l'énergie du phonon $\hbar\omega(\vec{k})$ est indépendante du vecteur d'onde $\vec{k}$. Si de plus on fait les hypothèses suivantes :

a) l'interaction électron-phonon est indépendante de $\vec{k}$, au moins pour $\vec{k}$ petit;

b) dans la sommation (I, 34) les états intermédiaires s sont assez éloignés pour que l'on puisse négliger la variation du

dénominateur en fonction de k,
on obtient alors deux bords d'absorption dont l'intensité est proportionnelle à :

$$\left[\hbar\omega - E_g \pm \hbar\omega(\vec{k})\right]^{1/2} \cdot \left[n(\vec{k}) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right]$$

S'il existe plusieurs phonons optiques, $\hbar\omega_i$ on peut obtenir une série de bords situés aux distances $\hbar\omega_i$ de part et d'autre de chaque raie.

Dans le cas où l'hypothèse b) ci-dessus ne s'applique pas, comme par exemple dans le cas où les états intermédiaires s sont les bandes c ou v, la forme analytique des bords est alors plus complexe[17].

Le formalisme ci-dessus pourra être également appliqué aux phonons acoustiques. Il donne alors naissance à un élargissement des raies.

Nous noterons enfin que l'expression (I, 34) peut également s'écrire :

$$\sum_i \left| \frac{\langle \psi_o | \vec{\varepsilon}.\vec{p} | \psi_i(o) \rangle \langle \psi_i(o) | Hph | \psi_g(k) \rangle}{E_i(o) - E_g(\vec{k}) \pm \hbar\omega(\vec{k})} \right|^2 \cdot \left[n(k) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right] \qquad (I, 34')$$

où ψ_o représente l'état fondamental du cristal, $\psi_i(o)$ un état intermédiaire excitonique lié ou non à $\vec{k} = 0$ et construit à partir de deux bandes quelconques, et $\psi_g(\vec{k})$ l'état excitonique final.

L'expression ci-dessus est apparemment plus simple que l'expression (I, 34) mais donne moins d'informations, en particulier pour les considérations de symétrie.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

1) R.J. ELLIOTT, Polarons and Excitons, ed. par C.G. Kupfer et D.G. Whitfield, Plenum Press, New-York (1963)

2) H. HAKEN, Polarons and Excitons, Op.cit.

3) S. NIKITINE, Progr.Semicond. 6, 233, (1962)

4) R.S. KNOX, Sol.St.Phys., Suppl. N°5 (1963)

5) E.F. GROSS, Nuovo Cimento, 3, 672 (1956)

6) J.O. DIMMOCK, Semicond.and Semimetals, Ac.Press, New York, Vol.3, 259 (1967)

7) J. FRENKEL, Phys.Rev. 37, 1276 (1931)

8) G.H. WANNIER, Phys.Rev. 52, 191 (1937)

9) H. HAKEN, Fortsch.Phys. 38, 271 (1958)
H. HAKEN, Halbleiterprobleme, ed. Vieweg, Berlin, t.4 (1955)

10) R.J. ELLIOTT, Phys.Rev. 108, 1385 (1957)
R.J. ELLIOTT, et R. LOUDON, J.Phys.Chem.Sol., 8, 382 (1959)

11) G. DRESSELHAUS, A.F. KIP et C. KITTEL, Phys.Rev. 98, 368 (1955)

12) E.O. KANE, Semicond. and Semimetals, Ac.Press, New York, Vol. 1, 75 (1966)

13) J.J. HOPFIELD, Phys.Rev. 112, 1555 (1958)

14) S.I. PEKAR, Sov. Phys. J.E.T.P., 6, 785 (1958)
" " " 7, 813 (1958)
" " Sol.St., 4, 953 (1962)

15) R.J. ELLIOTT, Phys.Rev. 124, 340 (1961)

16) S. NIKITINE, J.L. DEISS et A. DAUNOIS, Opt.Com. 3, 95 (1971)

17) B. SEGALL, Phys.Rev. 150, 734 (1966)
" " 163, 769 (1967)

CHAPITRE II

THEORIE DE L'EXCITON EN PRESENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE

En présence d'un champ magnétique la dégénérescence des bandes est généralement levée. Il n'est alors plus possible de développer la théorie comme nous l'avons fait jusqu'à présent, et l'on doit avoir recours au formalisme, plus compliqué, de la théorie des masses effectives en présence de bandes dégénérées. Nous présenterons cette théorie avant d'étudier l'effet du champ.

II, 1 - THEORIE DE LA MASSE EFFECTIVE POUR DES BANDES DEGENEREES

Nous avons vu au chapitre I, que la fonction d'onde excitonique $\phi^{n,K}_{c,v}(\vec{r}_e, \vec{r}_t)$ satisfait à l'équation de la masse effective (I, 11) valable pour des bandes non dégénérées.

Dans le cas d'une bande de conduction et d'une bande de valence respectivement r et s fois dégénérées, on a montré[1, 2] que l'équation de la masse effective s'écrit alors :

$$\sum_{i'=1}^{r} \sum_{j'=1}^{s} \{ H^{c}_{ii',(-i\vec{\nabla}_e)}\, \delta_{jj'} - H_{jj',(-i\vec{\nabla}_t)}\, \delta_{ii'} + V(r)\, \delta_{ii'}\delta_{jj'} - E\, \delta_{ii'}\delta_{jj'} \}\, \phi^{n,K}_{ci',vj'}(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = 0 \qquad (II, 1)$$

Ceci correspond à un système de r.s équations qui doivent être résolues simultanément. Les quantités $H^{c}_{ii'}$ et $H^{v}_{jj'}$ sont obtenues en remplaçant $\vec{k}_e$ et $\vec{k}_t$ par $-i\vec{\nabla}_e$ et $-i\vec{\nabla}_t$ dans des développements du type :

$$H^{c}_{ii',(\vec{k}_e)} = E_c(o)\, \delta_{ii'} + \frac{\hbar^2}{2m_o} k^2\, \delta_{ii'} + \frac{\hbar^2}{m_o^2} \sum_{\alpha,\beta} k_\alpha k_\beta \sum_{q}{}' \frac{\Pi^{\alpha}_{iq}\, \Pi^{\beta}_{qi'}}{E_c(o) - E_q(o)} \qquad (II, 2)$$

où les quantités Π^{α}_{iq} etc ... sont définies par la relation (I,16) et où α et β prennent les valeurs x, y et z. La sommation s'effectue sur toutes les bandes, excepté les r bandes de conduction considérées. Une expression analogue peut être développée pour $H^{v}_{jj'}(\vec{k}_t)$. Dans les cristaux n'ayant pas de centre de symétrie, des termes linéaires en $\vec{k}$ peuvent également apparaître dans les développements du type (II, 2). Nous ne considérerons pas ce cas.

Pour traiter le problème de façon rigoureuse, on doit également inclure des termes d'origine relativiste, comme l'interaction spin-spin. Leur contribution étant généralement très faible, ils seront négligés.

Le développement de la théorie est très lourd dans le cas général, avec le présent formalisme. Nous reviendrons donc dans la suite au cas simple envisagé plus haut, où les bandes de valence et de conduction n'ont qu'une dégénérescence de spin (r = s = 2) et où les masses effectives de l'électron et du trou sont isotropes. On peut alors poser :

$$\left(\frac{1}{m_e^*}\right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2}\,\frac{\partial^2 H^{c}_{ii}(\vec{k}_e)}{\partial k_\alpha\,\partial k_\beta} = \frac{1}{m_e^*}\,\delta_{\alpha\beta}$$

$$\left(\frac{1}{m_t^*}\right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2}\,\frac{\partial^2 H_{jj}(\vec{k}_t)}{\partial k_\alpha\,\partial k_\beta} = \frac{1}{m_t^*}\,\delta_{\alpha\beta} \qquad \text{(II, 3)}$$

Pour simplifier les notations, posons :

$$\Phi^{nk}_{ci,vj}(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = \phi_{ij} \qquad \text{(II, 4)}$$

$$H^{c}_{ii'}(\vec{k}_e) = \delta H^{c}_{ii'} \qquad \text{(II, 5)}$$

Le système d'équation (II, 1) peut alors s'écrire, sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} H_{11}^{C}-H_{11}^{V} & -H_{12}^{V} & H_{12}^{C} & 0 \\ +V(r)-E & & & \\ -H_{21}^{V} & H_{11}^{C}-H_{22}^{V} & 0 & H_{12}^{C} \\ & +V(r)-E & & \\ H_{21}^{C} & 0 & H_{22}^{C}-H_{11}^{V} & -H_{12}^{V} \\ & & +V(r)-E & \\ 0 & H_{21}^{C} & -H_{21}^{V} & H_{22}^{C}-H_{22}^{V} \\ & & & +V(r)-E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_{11} \\ \phi_{12} \\ \phi_{21} \\ \phi_{22} \end{pmatrix} = 0 \qquad \text{(II, 6)}$$

Mais dans un cristal ayant un centre de symétrie les bandes conservent leur double dégénérescence de Kramers, et en l'absence de champ magnétique les termes non diagonaux seront nuls. De plus comme $H_{11}^{C} = H_{22}^{C}$ et $H_{11}^{V} = H_{22}^{V}$, d'après (II, 3) le système (II, 6) se réduit à quatre équations :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_t^*} \nabla_t^2 + V(r) - E \right) \cdot \phi_{ij} = 0 \qquad \text{(II,7)}$$

On retrouve, comme il fallait s'y attendre, l'équation (I, 10) du chapitre I.

Comme précédemment, on cherchera à traiter le problème en séparant le mouvement du centre de masse et le mouvement relatif. Ceci a été fait dans le cas des bandes dégénérées, par Dresselhaus[3]. Nous étudierons ce problème dans le cas simple envisagé ci-dessus, mais en présence du champ magnétique.

II, 2 THEORIE DE LA MASSE EFFECTIVE EN PRESENCE DU CHAMP MAGNETIQUE.

En présence du champ, le système d'équations (II, 6) sera modifié de deux façons :

a) l'action du champ apporte des termes supplémentaires (diagonaux et non diagonaux), dus à la levée de dégénérescence des bandes. Nous négligerons momentanément ces termes;

b) les opérateurs $\vec{p}_e$ et $\vec{p}_t$ doivent être transformés en :

$$\vec{p}_e \rightarrow \vec{p}_e^{\,\prime} = \vec{p}_e + \frac{e}{2c}(\vec{H} \times \vec{r}_e)$$

$$\vec{p}_t \rightarrow \vec{p}_t^{\,\prime} = \vec{p}_t - \frac{e}{2c}(\vec{H} \times \vec{r}_t) \qquad \text{(II, 8)}$$

Travaillons avec les variables $\vec{r}$ et $\vec{R}$ définies par (I, 19) et les quantités μ_e,M définies par (I, 20) ainsi que les quantités :

$$\vec{A}_r = \frac{1}{2}\vec{H} \times \vec{r}$$

$$\vec{A}_R = \frac{1}{2}\vec{H} \times \vec{R} \qquad \text{(II, 9)}$$

$$\vec{P}_e = \vec{p}_e + \frac{e}{c}\vec{A}_r$$

$$\vec{P}_t = \vec{p}_t + \frac{e}{c}\vec{A}_r \qquad \text{(II, 10)}$$

Après avoir effectué la transformation de Lamb[4] sur les fonctions ϕ_{ij} définies par (I, 6) et (II, 4) :

$$\phi_{ij} = V^{-\frac{1}{2}} \left[\exp i\left(\vec{K} + \frac{e}{\hbar c}\vec{A}_r\right) \cdot \vec{R}\right] \chi_{ij} \qquad \text{(II, 11)}$$

le système (II, 6) est remplacé par un système aux inconnues χ_{ij} :

[illegible] (II, 12)

où H est décomposé[6] en

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 = H_0 + H' \qquad (II, 13)$$

H_0 est l'hamiltonien en absence du champ magnétique :

$$H_0 = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{e^2}{r} \qquad (II, 14)$$

H_1 est le terme paramagnétique, linéaire en fonction de H, et agissant sur le moment orbital L :

$$H_1 = \frac{e}{c} \cdot \frac{1}{\mu} \vec{A}_r \cdot \vec{p} = -\frac{e}{2\mu c} \cdot \frac{1}{\mu} \cdot \vec{H} \cdot \vec{L} \qquad (II, 15)$$

où l'on a défini :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_t^*} \qquad (II, 16)$$

$$\vec{L} = \vec{r} \times (-i\hbar\vec{\nabla}) \qquad (II, 17)$$

Notons qu'à l'action linéaire du champ sur le moment orbital s'ajoute une action linéaire sur les bandes (spins) dont nous tiendrons compte par la suite.

Le terme quadratique H_2 est le terme diamagnétique :

$$H_2 = \frac{e^2}{2\mu c^2} \cdot A_r^2 = \frac{e^2}{8\mu c^2} (\vec{H} \times \vec{r})^2 \qquad (II, 18)$$

Comme dans le cas atomique, l'effet de H_2 est proportionnel au carré du rayon de l'exciton. Il est nul pour n = 1, et son effet n'est sensible que pour les raies de nombre quantique n élevé. Cet effet est anisotrope, même pour les cristaux cubiques.

Le troisième terme :

$$H_3 = \frac{2e\hbar}{Mc} \vec{A}_r \cdot \vec{K} \qquad (II, 19)$$

représente le champ électrique vu du centre de gravité de l'exciton

et dû au mouvement de l'exciton avec la vitesse $\vec{v} = \frac{\hbar\vec{K}}{M}$ dans le champ.

Pour un exciton créé avec le vecteur d'onde $\vec{K} = \vec{q}$ de la lumière, l'effet de H_3 est faible. Il a cependant été mis en évidence dans CdS[5]. Dans la suite, nous supposerons $\vec{K} = 0$, et nous négligerons donc H_3, ainsi que l'énergie cinétique de l'exciton.

La résolution exacte du système (II, 12) est très difficile. On sait résoudre le problème pour $\vec{H} = 0$ (excitons) et quand on néglige l'interaction électron-trou (transitions interbandes en présence d'un champ magnétique). En présence à la fois de l'interaction coulombienne et du champ, on doit faire certaines approximations qui seront expliquées par la suite. Mais la résolution logique du problème consiste à utiliser les solutions connues, en les modifiant (comme en théorie des perturbations).

Dans le cas présent, on obtiendra de cette manière l'approximation des champs faibles, en modifiant les solutions purement excitoniques et l'approximation des champs forts, en modifiant des solutions valables pour les transitions interbandes. Le raccord des deux types de solution est évidemment la plus grosse difficulté et nécessite des calculs variationnels. Nous décrirons d'abord les transitions interbandes en présence du champ, pour pouvoir aller plus avant.

II, 3 - TRANSITIONS INTERBANDES EN PRESENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE

Si nous négligeons le terme d'interaction coulombien, on peut résoudre[7, 8] l'équation (II, 12). Les solutions ont des énergies propres[9] :

$$E(N,M) = \frac{e\hbar}{2c} H \frac{1}{\mu} \cdot \left[(2N + M + 1) - \frac{1}{\Delta} M\right] + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2\mu} \qquad \text{(II, 19)}$$

où z est la direction du champ magnétique. On peut poser $N = n_e$ et $n_t = N + M$, qui peuvent prendre toutes les valeurs entières non négatives et écrire :

$$E = (\hbar\omega_e)\ (n_e + \tfrac{1}{2}) + \hbar\omega_t\ (n_t + \tfrac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_t^*} \qquad \text{(II, 20)}$$

où :

$$\omega_e = \frac{eH}{m_e^* c}$$

$$\omega_t = \frac{eH}{m_t^* c} \qquad \text{(II, 21)}$$

qui a une forme plus familière.

L'étude des transitions optiques sur les états d'énergie E(N,M) a été effectuée par Elliott[9, 10].

Dans les spectres de première classe (transitions permises) l'absorption est proportionnelle à :

$$(h\nu - E_G)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(II, 22)}$$

à champ nul et à

$$\sum_N \left[h\nu - E_G - \hbar\omega_o\ (N + \tfrac{1}{2}) \right]^{-\frac{1}{2}} \qquad \text{(II, 23)}$$

en présence du champ. Dans ce dernier cas on doit donc observer une série de maxima aigus, et équidistants de

$$\hbar\omega_o = \hbar\omega_e + \hbar\omega_t = \frac{eH}{\mu c}\hbar \qquad \text{(II, 24)}$$

Le spectre est identique en Π et en σ.

Dans le cas de transitions de deuxième classe (transitions faiblement interdites) l'absorption à champ nul est proportionnelle à :

$$(h\nu - E_G)^{\frac{3}{2}} \qquad \text{(II, 25)}$$

En présence du champ l'absorption Π est proportionnelle à :

$$\sum_N \left[h\nu - E_G - (N + \tfrac{1}{2})\,\hbar\omega_o \right]^{+\frac{1}{2}} \qquad \text{(II, 26)}$$

et l'absorption σ à :

$$\sum_N \left[h\nu - E_G - (N + \tfrac{1}{2})\,\hbar\omega_o - \hbar\omega_e \right]^{-\frac{1}{2}} + \sum_N \left[h\nu - E_G - (N + \tfrac{1}{2})\,\hbar\omega_o - \hbar\omega_t \right]^{-\frac{1}{2}} \qquad \text{(II, 27)}$$

En Π, les singularités sont peu prononcées, alors qu'en σ, au contraire, on doit observer une série de doublets équidistants.

A partir des relations (II, 23), (II, 26) et (II, 27) on voit qu'il est possible de déterminer $\hbar\omega_o$ à partir de l'expérience. Dans le cas de (II, 27), on peut en outre déterminer $\hbar\omega_e$ et $\hbar\omega_t$ qui donnent m_e^* et m_t^*. L'étude des transitions magnéto-optiques interbandes présente donc un intérêt certain.

II, 4 - EFFET DES SPINS

En présence du champ magnétique, il est nécessaire de tenir compte des spins, responsables du dédoublement des bandes considérées ici.

Etudions tout d'abord l'équation de la masse effective. En l'absence de spins, nous l'avons écrite, suivant (II, 12) :

$$H\,\chi_{ij} = E\,\chi_{ij}$$

où H est l'hamiltonien (II, 13) en présence du champ magnétique. On peut également écrire, sous forme matricielle :

$$(H)(\chi) = E\,(\chi) \qquad \text{(II, 28)}$$

où (H) est une matrice diagonale d'éléments $H_{ij} = H\,\delta_{ij}$ et où (χ) est le vecteur colonne de composantes (χ_{ij}).

Désignons par g_c et g_v les facteurs gyromagnétiques des bandes de conduction et de valence, et supposons les isotropes. La matrice H s'écrit alors[13], en tenant compte des spins :

$$(H) = \begin{pmatrix} H+\lambda^c_{11}+\lambda^v_{11} & \lambda^v_{12} & \lambda^c_{12} & 0 \\ \lambda^v_{21} & H+\lambda^c_{11}+\lambda^v_{22} & 0 & \lambda^c_{12} \\ \lambda^c_{21} & 0 & H+\lambda^c_{22}+\lambda^v_{11} & \lambda^v_{12} \\ 0 & \lambda^c_{21} & \lambda^v_{21} & H+\lambda^c_{22}+\lambda^v_{22} \end{pmatrix} \qquad \text{(II, 29)}$$

où :

$$\lambda^c_{ij} = \frac{1}{2}\beta_o\, g_c \sum_\alpha (\sigma_{ij})_\alpha\, H_\alpha$$

$$\lambda^v_{ij} = \frac{1}{2}\beta_o\, g_v \sum_\alpha (\sigma_{ij})_\alpha\, H_\alpha \qquad \text{(II, 30)}$$

Dans cette expression :

$$\beta_o = \frac{e\hbar}{2mc} \qquad \text{(II, 31)}$$

est le magnéton de Bohr et les quantités $(\sigma_{ij})_\alpha$ sont les composantes de l'opérateur de spin de Pauli, qui dépendent des propriétés des bandes considérées.

Les facteurs gyromagnétiques g_c et g_v peuvent différer notablement de la valeur 2 en présence du couplage spin-orbite. On a pu établir la relation[14, 15] :

$$\sigma_{ii'}\, g_p = 4(s_p)_{ii'} + \frac{2}{im_o} \sum'_q \frac{\pi_{iq}\,\pi_{qi}}{E_p(o)-E_q(o)} \qquad \text{(II, 32)}$$

où g_p est le facteur g de la bande p, $\sigma_{ii'}$ la composante ii' de l'opérateur de spin de Pauli, et où les vecteurs $\vec{\pi}_i$ sont obtenus

à partir de la définition (I, 6) où l'on a remplacé l'opérateur $\vec{p}$ par l'opérateur :

$$\vec{p} + \frac{\hbar}{4mc^2} (\vec{\sigma} \times \vec{\nabla U}) \qquad \text{(II, 33)}$$

pour tenir compte des effets du couplage spin-orbite au premier ordre. $(s_p)_{ii'}$ désigne l'élément de matrice de l'opérateur de spin entre les deux bandes i et i' et dépend de la bande considérée initialement.

II, 5 - ACTION DU CHAMP MAGNETIQUE SUR UN SPECTRE EXCITONIQUE

Connaissant les solutions dans deux cas extrêmes : spectres excitoniques et transitions interbandes en présence du champ, on aura recours à deux approximations :

a) l'approximation des champs faibles, où le champ magnétique est considéré comme une perturbation,

b) l'approximation du champ fort où l'effet de l'interaction coulombienne est faible par rapport à l'effet du champ.

On a montré[15] que la classification en champs faible ou fort peut être caractérisée par le coefficient β

$$\beta = \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_o}{R_e} \qquad \text{(II, 34)}$$

qui est le rapport de l'énergie magnétique $\frac{1}{2}\hbar\omega_o$ à l'énergie de liaison de la raie 1S. Pour les raies de nombre quantique n plus élevé on peut poser :

$$\beta_n = \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_o}{R_e} n^2 \qquad \text{(II, 34')}$$

Lorsque $\beta_n << 1$ on pourra appliquer l'approximation du champ faible et pour $\beta_n >> 1$, celle du champ fort.

La théorie a été particulièrement développée dans le cas des champs forts[9, 15 à 19]. Il est alors possible de séparer le mouvement en deux : une partie perpendiculaire au champ

et une partie parallèle au champ (hypothèse "adiabatique"). En coordonnées cylindriques (r, z, φ où $\vec{H} \parallel \vec{O}z$) on peut décrire les fonctions d'onde sous la forme d'un produit :

$$\psi(N,M,i) = R(N,M,r,\ )(2\Pi)^{-\frac{1}{2}}\, e^{iM\varphi}\, F_i^{NM}(z)$$

où N et M sont les nombres quantiques utilisés pour les transitions bande à bande (Formule II, 13) et i un nouveau nombre quantique introduit par l'interaction coulombienne.

Dans l'approximation $\beta >> 1$, les énergies propres s'écrivent alors[19] :

$$E(N,M,i) = E(N,M) - \frac{R_e^2}{4(\nu + d\nu)^2} \qquad \text{(II, 35)}$$

où $i = 2\nu$ (i pair) ou $2\nu - 1$ (i impair). E(N,M) a été défini en (II, 13) pour les transitions bande à bande. $d\nu$ représente une correction (parfois importante) à une loi purement hydrogénoïde, et dépend de N,M et $\vec{H}$. De plus, pour chaque valeur de ν, $d\nu$ prend deux valeurs différentes, $d\nu_+$ et $d\nu_-$, suivant que i est pair ou impair. Par rapport au spectre obtenu en négligeant l'interaction coulombienne, on observe donc une succession d'états pseudo-hydrogénoïdes, et constitués de doublets (si $d\nu_+ \neq d\nu_-$). De plus, au fur et à mesure que N augmente, la pseudo constante de Rydberg diminue et la "série" est alors concentrée au voisinage de l'énergie E(N,M). On devrait donc observer un spectre oscillatoire, plus ou moins structuré, mais présentant la même périodicité que le spectre d'une transition bande à bande.

L'aspect du spectre dépendra également des règles de sélection et peut varier fortement d'un cristal à l'autre, suivant que les transitions sont de première classe ou de deuxième classe, par exemple.

Une des difficultés majeures des calculs consiste à joindre les solutions à bas champ obtenues par un calcul de perturbation par exemple, et les solutions à champ élevé.

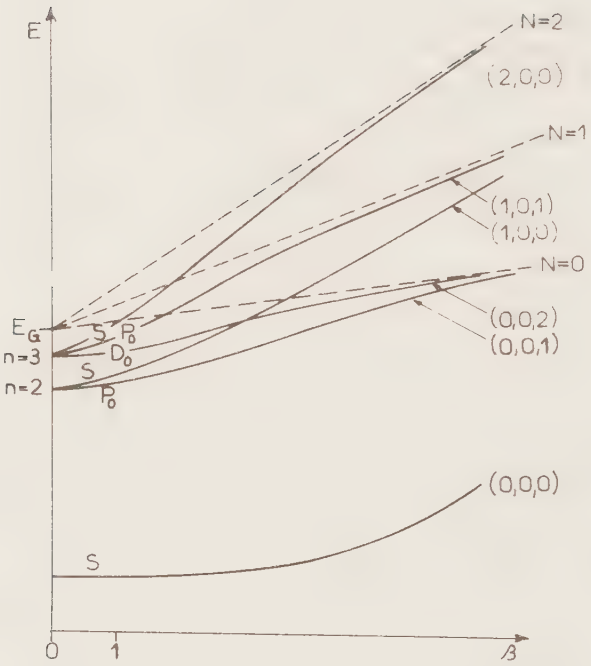


FIGURE II.1.

Jonctions schématiques entre les états excitoniques (n,m,l) et les états (N,M,i) observés en champs magnétiques forts, d'après Elliott et Loudon [15].

Dans les deux cas on possède trois nombres quantiques : N, M et i pour les champs forts et n, ℓ et m pour les raies excitoniques (en utilisant la notation atomique). Elliott et Loudon[15] ont proposé une correspondance établie d'après les surfaces notables des fonctions d'onde[22] et donnent les relations :

$$\begin{aligned} m \quad &\longleftrightarrow \quad M \\ n - \ell - 1 \quad &\longleftrightarrow \quad N - \tfrac{1}{2}(M + |M|) \\ \ell - m \quad &\longleftrightarrow \quad i \end{aligned} \qquad \text{(II, 36)}$$

En ne considérant que les états pour lesquels m = 0, on a alors les correspondances entre raies excitoniques et états (N M i) :

$$\begin{aligned} 1S \quad &------ \quad (0 \quad 0 \quad 0) \\ 2S \quad &------ \quad (1 \quad 0 \quad 0) \\ 2P_o \quad &------ \quad (0 \quad 0 \quad 1) \\ 3S \quad &------ \quad (2 \quad 0 \quad 0) \\ 3P_o \quad &------ \quad (1 \quad 0 \quad 1) \\ 3D_o \quad &------ \quad (0 \quad 0 \quad 2) \end{aligned} \qquad \text{(II, 37)}$$

où les raies nS sont reliées aux états (N = n - 1), les raies nP_o aux états N = (n - 2) et les raies nD_o aux états N = (n - 3) etc... Ceci est schématisé sur la figure II, 1.

Cependant, le croisement des états correspondants à 2S et $3D_o$ est interdit par la théorie (non - crossing rule). Le modèle ci-dessus a donc été modifié par Shinada et al[23] qui prévoient les liaisons suivantes :

$$\begin{aligned} 1S \quad &------ \quad (0 \quad 0 \quad 0) \\ 2S \quad &------ \quad (0 \quad 0 \quad 2) \\ 2P_o \quad &------ \quad (0 \quad 0 \quad 1) \\ 3S \quad &------ \quad (0 \quad 0 \quad 4) \\ 3P_o \quad &------ \quad (0 \quad 0 \quad 3) \\ 3D_o \quad &------ \quad (1 \quad 0 \quad 0) \end{aligned}$$

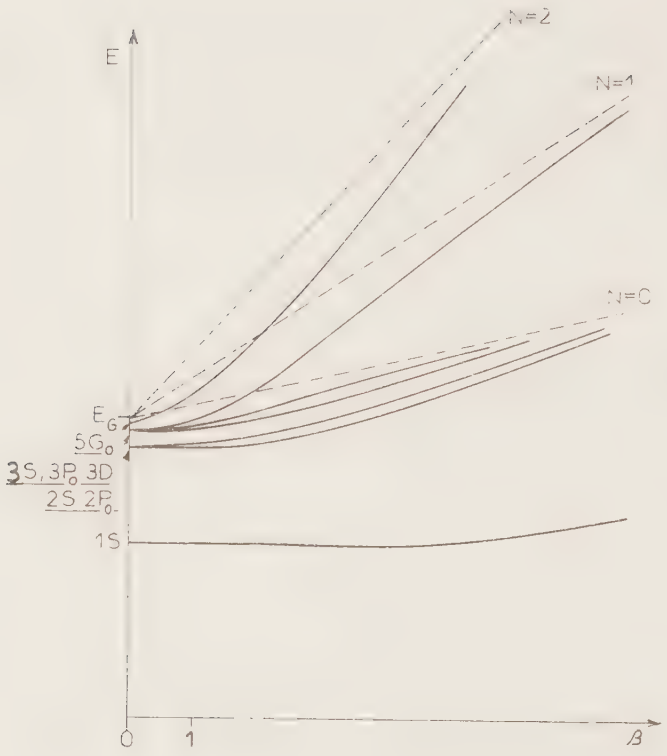


FIGURE II,2.

Jonctions schématiques entre les états excitoniques (n,m,l) et les états (N,M,i) observés en champs magnétiques forts, d'après Shinada et al.[23].

D'une façon plus générale, toutes les raies S et P_o sont reliées à l'état N = 0, les raies D_o et F_o à l'état N = 1 et les raies G_o, H_o à l'état N = 2 etc ... Ces connexions sont schématisées sur la figure II, 2.

On voit, en comparant les figures II, 1 et II, 2, qu'il existe une différence notable entre les deux règles de connexion proposées.

Du point de vue théorique, seul un calcul numérique variationnel peut permettre de trancher. De tels calculs ont été entrepris [20, 21] essentiellement pour les raies S et montrent que le second schéma (figure 2) est la plus vraisemblable. Bassani et Baldereschi[20] suggèrent de relier la série entière (raies S, P ..) à l'état N = 0. Les états correspondant à N > 1, n'auraient pas d'équivalents excitoniques et apparaîtraient dans le continuum en présence du champ. Ceci est schématisé sur la figure II, 3.

Il est donc actuellement assez difficile d'effectuer un choix et il n'existe pas de résultats expérimentaux qui permettent de conclure avec certitude. Les différentes théories citées ci-dessus semblent en outre encore trop simplificatrices. Elles négligent en particulier la dégénérescence totale des états P et D par exemple, ainsi que l'absorption due aux états excitoniques non liés, au voisinage de la limite de la série[24].

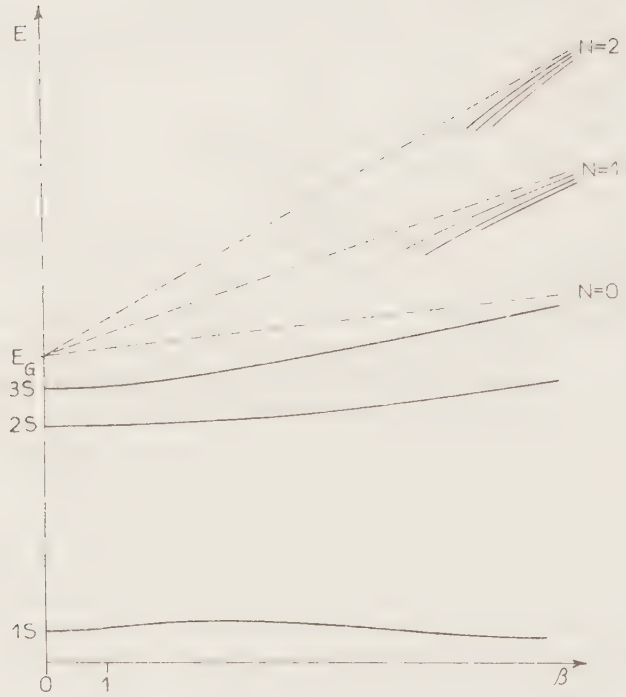


FIGURE II,3.

Jonctions schématiques entre les états excitoniques (n,m,l) et les états (N,M,i) observés en champs magnétiques forts, d'après Baldereschi et Bassani [20].

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

1) C. KITTEL et A.H. MITCHELL, Phys.Rev. 96, 1488 (1954)

2) J.M. LUTTINGER et W. KOHN, Phys.Rev. 97, 869 (1955)

3) G. DRESSELHAUS, J.Phys.Chem.Sol. 1, 14 (1956)

4) W.E. LAMB, Phys.Rev. 85, 259 (1952)

5) D.G. THOMAS et J.J. HOPFIELD, Phys.Rev.Let. 5, 505 (1960)
" " " 124, 657 (1961)

6) R.G. WHEELER et J.O. DIMMOCK, Phys.Rev. 125, 1805 (1962)

7) L. PAGE, Phys.Rev. 36, 444 (1930)

8) L.D. LANDAU, Z.Phys. 64, 629 (1930)

9) R.J. ELLIOTT et R. LOUDON, J.Phys.Chem.Sol., 8, 382 (1959)

10) R.J. ELLIOTT, T.P. Mc LEAN et G.G. Mc FARLANE, Proc.Phys.Soc. (Londres) 73, 553 (1958)

11) L. ROTH, B. LAX et S. ZWERDLING, Phys.Rev. 114, 90 (1958)

12) R.J. ELLIOTT, Phys.Rev. 96, 266 (1954)

13) L. ROTH, Phys.Rev. 118, 1534 (1960)

14) J.M. LUTTINGER et W. KOHN, Phys.Rev. 102, 1030 (1958)

15) R.J. ELLIOTT et R. LOUDON, J.Phys.Chem.Sol. 15, 196 (1960)

16) Y. YAFET, R.W. KEYES et E.N. ADAMS, J.Phys.Chem.Sol. 1, 137(1956)

17) R.F. WALLIS et H.J. BOWLDEN, J.Phys.Chem.Sol. 7, 78 (1958)

18) O. AKIMOTO et H.A. HASEGAWA, J.Phys.Soc.Jap. 22, 181 (1966)

19) A.G. ZHILICH et B.S. MONOZON, Sov.Phys.Sol.St. 8, 2846 (1967)

20) A. BALDERESCHI et F. BASSANI, Compte rendu de la Conférence Internationale sur la Physique des semi-conducteurs, (USAEC, Oak Ridge, 1970) page 191

21) N. LEE, D.M. LARSEN et B. LAX, J.Phys.Chem.Sol. 34, 1059 (1973)

22) W.L. KLEINER : Lincoln Lab.Propr.Rep. Fev.1958

23) M. SHINADA, O. AKIMOTO, H. HASEGAWA et K. TANAKA, J.Phys.Soc.Jap. 28, 975 (1970)

24) Les états non liés donnent une absorption importante au voisinage de la limite de la série. Le fait de les négliger pourrait peut être expliquer certaines divergences entre la théorie et l'expérience, d'après S. NIKITINE (communication privée).

CHAPITRE III

THEORIE DE L'EXCITON EN PRESENCE DE PHONONS

L'exciton, par l'intermédiaire de son électron et de son trou, est en interaction permanente avec le réseau. Ceci a pour effet, essentiellement, de réduire sa durée de vie, et les raies d'absorption ont une largeur finie, mais cependant pas toujours entièrement attribuable aux interactions exciton-phonon.

Le couplage exciton-phonon détermine en outre certaines propriétés optiques d'un matériau, comme par exemple l'absorption indirecte (cf. Chapitre II), et le déplacement du spectre en fonction de la température. Nous considérons chacun de ces effets par la suite.

Tous les phénomènes où intervient le réseau (phonons) font intervenir un processus élémentaire qui est la diffusion d'une particule (électron ou exciton) : celle-ci se trouve à l'instant initial dans un état 1 caractérisé par un vecteur d'onde $\vec{K}$ et une énergie $\varepsilon(\vec{K})$, puis est "diffusée" dans un état 2, caractérisé par $\vec{K}'$ et $\varepsilon'(\vec{K}')$, avec création (ou destruction) simultanée d'un phonon de la branche r, de vecteur d'onde $\vec{q}$ et d'énergie $\hbar\omega_r(\vec{q})$. Le nombre d'occupation du phonon : $n(\hbar\omega_r(\vec{q}))$ augmente ou diminue alors d'une unité. Cette diffusion conserve les vecteurs d'onde :

$$\vec{K} - \vec{K}' = \vec{q} \qquad \text{(III, 1)}$$

mais pas toujours les énergies.

La probabilité qu'une telle diffusion ait lieu peut être écrite sous la forme :

$$|\langle 1 \,|H_{ph}|\, 2\rangle|^2 \qquad \text{(III, 2)}$$

où H_{ph} est l'opérateur d'interaction du réseau et de la particule considérée. Nous précisons, dans le prochain paragraphe, la nature physique de l'interaction ainsi que certaines propriétés de l'élément de matrice $\langle 1|H_{ph}|2\rangle$.

III, 1 - INTERACTION EXCITON-PHONON

L'interaction exciton-phonon est largement déterminée par les propriétés des bandes à partir desquelles il est formé. La fonction d'onde excitonique a d'ailleurs été définie, par la relation I, 6, à partir des fonctions électroniques de Bloch. Utilisant les relations I, 6 à I, 9 et I, 22, on peut écrire :

$$\psi^{n,\vec{K}}(\vec{r}_e,\vec{r}_t) = e^{i\vec{K}\vec{R}}\,\psi^{n}_{c,v}(\vec{r}).\,u_{c,\vec{k}_e}(\vec{r}_e).u_{v,\vec{k}_t}(\vec{r}_t) \qquad \text{(III, 3)}$$

Cette expression fait apparaître, en plus des fonctions de Bloch, la fonction enveloppe $\psi^{n}_{c,v}(\vec{r})$ qui décrit le mouvement relatif de l'électron et du trou.

Considérons la diffusion d'un exciton, d'un état $(n,\vec{K})$ vers un état $(n',\vec{K}')$. Elle est gouvernée par l'élément de matrice :

$$\langle n,K\,|H_{ph}|\,n',K'\rangle$$

Utilisant la définition (III, 3), on a pu montrer[1] que cette quantité est toujours décomposable en :

$$\langle n,K\,|H_{ph}|\,n'K'\rangle = -q_t\,(n,\vec{K}\,;\,n',\vec{K}')\;\xi_{vv'}(\vec{K},\vec{K}')$$

$$+\,q_e(n,\vec{K}\,;\,n',\vec{K}')\;\xi_{cc'}(\vec{K},\vec{K}') \qquad \text{(III, 4)}$$

où $\xi_{vv'}$ et $\xi_{cc'}$ font intervenir les fonctions électroniques et q_e et q_t les fonctions enveloppe. On peut en effet écrire d'après Toyozawa[1] :

$$\xi_{vv'}(\vec{K},\vec{K}') = \langle u_{v,\vec{K}}(\vec{r})\;|H_{ph}|\;u_{v',\vec{K}'}(\vec{r})\rangle$$

$$\xi_{cc'}(\vec{K},\vec{K}') = \langle u_{c,\vec{K}}(\vec{r})\;|H_{ph}|\;u_{c',\vec{K}'}(\vec{r})\rangle \qquad \text{(III, 5)}$$

Ces quantités définissent les diffusions électroniques et font donc appel aux théories générales des semiconducteurs et des isolants.

q_e et q_t sont définis par :

$$q_\alpha(\vec{q}) = \int d^3r\ \psi^{n}_{c,v}(\vec{r}).\ \psi^{n'}_{c',v'}(\vec{r})\ \exp(-i\,\vec{q}.\vec{\rho}_\alpha) \qquad \text{(III, 6)}$$

où α = e ou t.

$$\vec{\rho}_e = \frac{m_t^*}{M}\vec{r} \text{ et } \vec{\rho}_t = \frac{m_e^*}{M}\vec{r}$$

sont les coordonnées respectives de l'électron et du trou par rapport au centre de masse $\vec{R}$ de l'exciton.

Dans le cas de diffusions intrabandes (c' = c ; v' = v ; n' = n), q_e et q_t sont les transformées de Fourier des distributions de charge de l'électron et du trou dans un système de coordonnées ayant le centre de masse $\vec{R}$ pour origine. On peut donc interpréter q_e et q_t comme des facteurs correctifs modifiant les charges des porteurs, vis-à-vis d'un phonon de nombre d'onde q. Pour des raies S, par exemple, on obtient :

$$q_e(q) = \left[1+\left|\frac{m_t^* a}{2M}\,q\right|^2\right]^{-2} \qquad \text{(III, 7)}$$

où a est le rayon de l'exciton. q_e et q_t sont des fonctions décroissantes de q qui n'ont de valeurs appréciables que si $q < \frac{1}{a}$, c'est-à-dire quand la longueur d'onde du phonon $\lambda = 2\pi/q$ est supérieure au rayon excitonique. Ceci est concevable intuitivement : pour être "efficace", le potentiel lié au mouvement des atomes ne doit pas varier trop rapidement dans le volume occupé par l'exciton.

Dans le cas de diffusions interbandes, q_e et q_t sont nuls pour q = 0 et deviennent négligeables pour les grandes valeurs de q.

Comme on le constate aisément (relation III, 6), la contribution des fonctions enveloppe est relativement simple à étudier. Elle apporte une contribution qui n'est fonction que du module de $\vec{K} - \vec{K}' = \vec{q}$ et est indépendante de la nature du phonon.

La définition des fonctions $\xi_{vv'}$ et $\xi_{cc'}$ est plus délicate et fait, au contraire, intervenir la nature des phonons considérés. On peut les classer en deux groupes principaux : les phonons optiques actifs dans l'infrarouge et les autres. Pour ces derniers, les déplacements atomiques ne produisent pas de déplacement macroscopique des charges : il n'y a pas de polarisation du réseau. C'est le cas des phonons acoustiques, des phonons optiques d'un corps purement covalent et de certains phonons optiques des corps partiellement ou totalement ioniques, possédant au moins trois atomes par maille élémentaire.

Partant d'un cristal au zéro absolu de température, l'excitation d'un phonon de la branche r et d'énergie $\hbar\omega_r(\vec{q})$, provoque des déplacements atomiques qui créent un potentiel $\delta U(\vec{r})$ que l'on traite généralement comme une perturbation. Dans le cas des phonons considérés ici, chaque atome induit une perturbation très localisée : le couplage électron-réseau est à courte portée. Il est difficile à définir exactement dans un cas général. Si l'on considère un cristal contenant plusieurs types d'atomes A, B, C, etc..., on conçoit aisément qu'un déplacement $\vec{u}$ de l'un des atomes (A par exemple) ait un effet différent d'un déplacement identique d'un autre atome (B...). On ne peut généralement pas décider, à priori, de l'importance relative de chacun des atomes vis-à-vis des diffusions électroniques et l'on ne pourra effectuer aucun calcul théorique précis. Dans le cas des phonons acoustiques, les mouvements atomiques sont relativement simples à décrire, surtout pour les phonons de faible vecteur d'onde $\vec{q}$. Ceci a permis d'élaborer plusieurs théories[2] et, en particulier, celle du potentiel de déformation[3], qui s'applique bien au cas des semiconducteurs. L'effet des mouvements atomiques est comparé à l'effet d'une dilatation isotrope du réseau $\Delta(\vec{r})$ qui modifie le potentiel des bandes de valence et de conduction par les quantités :

$$\delta U_v(\vec{r}) = E_v \, \Delta(\vec{r})$$
$$\delta U_c(\vec{r}) = E_c \, \Delta(\vec{r}) \qquad \text{(III, 8)}$$

où les coefficients de proportionnalité E_v et E_c sont appelés potentiels de déformation. La quantité $|E_c - E_v|$ est mesurable à partir du déplacement d'un spectre sous l'action d'une pression isotrope. Il est aisé de calculer la déformation du réseau sous l'action d'un mode normal acoustique longitudinal et de déterminer ensuite :

$$\langle \vec{K}|H_{ph}|n',\vec{K}'\rangle = \left|\frac{\hbar}{2Nduv}\right|^{1/2} q^{1/2}\left\{q_t(\vec{q})E_v - I_c(\vec{q})E_c\right\} \qquad (III, 9)$$

où $\vec{K} - \vec{K}' = \vec{q}$, u est la vitesse du son (longitudinale), d la densité du corps et v le volume de la cellule élémentaire.

Pour un mode transverse, le couplage est nul.

Dans le cas des phonons optiques non actifs dans l'infrarouge, le mouvement des atomes doit être décrit pour chaque cas particulier et on n'aboutit généralement pas à relier les éléments de matrice $\xi_{cc'}$ et $\xi_{vv'}$ à des quantités macroscopiques mesurables. Des théories développées principalement par Harrison[4] et Bir et Pikus[5] ont montré que $\xi_{cc'}$ et $\xi_{vv'}$ sont indépendants de $\vec{q} = \vec{K} - \vec{K}'$, aussi bien pour les transitions intrabandes que les transitions interbandes.

Le cas des phonons optiques actifs dans l'infrarouge a été particulièrement bien étudié, pour les problèmes relatifs aux polarons[6]. Les modes L.O. créent une polarisation du réseau, c'est-à-dire un champ électrique que l'on sait définir macroscopiquement. Le couplage est alors à longue portée et l'on possède assez d'éléments pour effectuer des calculs théoriques.

Considérons un cristal ionique, contenant deux ions par cellule élémentaire. Il existe alors trois branches acoustiques et trois branches optiques, deux T.O. et une L.O. Seule cette dernière se couple avec les porteurs. Le couplage peut être important de par sa nature et une théorie de perturbation n'est pas toujours applicable. La constante sans dimension[6]

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}\, e^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_o}\right)\frac{1}{\hbar}\left(\frac{m^*}{\hbar\omega_o}\right)^{1/2} \qquad (III, 10)$$

permet de classer le couplage : pour $\alpha < 1$ il est faible. Dans la définition de α, ε_∞ et ε_o sont les constantes diélectriques optique et statique. $\hbar\omega_o$, l'énergie du phonon L.O. est supposée indépendante du vecteur d'onde $\vec{q}$. Les phonons intervenant dans les diffusions ayant généralement de grandes longueurs d'onde, cette approximation est valable.

Dans la cuprite, nous verrons que le couplage est faible ($\alpha < 1$). L'interaction électron-phonon peut être calculée par une méthode de perturbation et l'on obtient :

$$\xi_{vv} = \xi_{cc} = \frac{2\pi \hbar\omega_o e^2}{NV} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_o}\right)^{1/2} \frac{1}{q} \qquad \text{(III, 11)}$$

pour les transitions intrabandes. Dans le cas des transitions interbandes, on ne peut établir une formule générale, mais il a été montré[7] que les éléments de matrice de type $\xi_{vv'}$ et $\xi_{cc'}$ sont indépendants de $\vec{q}$.

Dans un composé contenant plus de deux atomes par maille élémentaire, il peut exister plusieurs branches L.O. Les formules (III, 10) et (III, 11) doivent alors être modifiées, pour s'appliquer à chacune des branches considérées. Ceci s'effectue en changeant les constantes diélectriques.

La polarisation du réseau est responsable à la fois du couplage électron-phonon (modes L.O.) et du couplage entre un champ électromagnétique (lumière) et les phonons T.O. Les mêmes constantes apparaissent dans les deux mécanismes. Dans le cas où il n'existe qu'une seule branche L.O., et les deux branches T.O. correspondantes, l'absorption dans l'infrarouge comporte une bande dont l'intensité d'oscillateur S est égale à[8] :

$$S = \varepsilon_o - \varepsilon_\infty$$

La variation de ε est schématisée sur la figure III, 1a. Les constantes ε_o et ε_∞ caractérisent l'activité des phonons considérés.

Dans le cas où il existe deux branches L.O. d'énergie $\hbar\omega_1$ et $\hbar\omega_2$, et les branches T.O. associées, la variation de ε

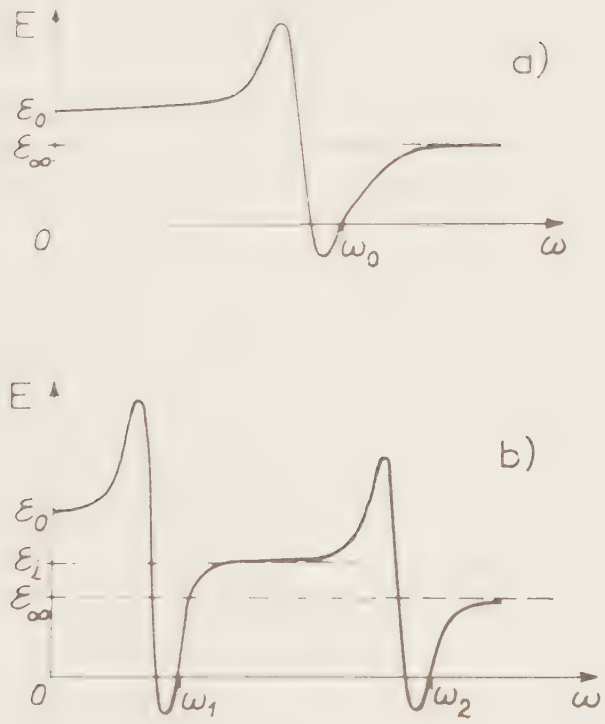


FIGURE III.1.

Courbes de dispersion de la constante diélectrique ε en fonction de la pulsation ω dans les cas où :

a) il éxiste un mode L.O. (ω_o).

b) il éxiste deux modes L.O. (ω_1 et ω_2).

est schématisée sur la figure III, 1b. Si nous désignons par S_1 et S_2 les facteurs f respectifs des bandes d'absorption, nous avons la relation :

$$S_1 + S_2 = \varepsilon_o - \varepsilon_\infty$$

Les constantes ε_o et ε_∞ caractérisent donc l'"activité" totale dans l'infrarouge. Pour caractériser chacune des bandes, nous définirons une constante diélectrique intermédiaire ε_i par :

$$\varepsilon_i = \varepsilon_o - S_1 = \varepsilon_\infty + S_2 \qquad \text{(III, 12)}$$

Il en résulte que la quantité $(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_o})$ qui apparaît dans les relations (III, 10) et (III, 11) doit être remplacée par

$$\frac{1}{\varepsilon_1} = (\frac{1}{\varepsilon_i} - \frac{1}{\varepsilon_o})$$

pour les phonons L.O. d'énergie $\hbar\omega_1$ et par :

$$\frac{1}{\varepsilon_2} = (\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_i}) \qquad \text{(III, 13)}$$

pour les phonons L.O. d'énergie $\hbar\omega_2 > \hbar\omega_1$

III, 2 - LARGEUR DES RAIES EXCITONIQUES

La notion de largeur de raie est liée, en partie, à celle de durée de vie. Celle-ci est limitée par différents phénomènes : citons en premier lieu l'émission spontanée, qui détruit l'exciton et crée un photon. La probabilité de cette émission est liée à l'interaction exciton-lumière et donc à l'intensité de l'absorption correspondante. Ce phénomène est négligeable dans la majorité des cas, surtout pour des spectres de deuxième classe.

D'autres phénomènes radiatifs, faisant intervenir des phonons ou des niveaux d'impureté, peuvent également exister. Leur importance est le plus souvent négligeable. Les phénomènes non radiatifs, où l'exciton se détruit en émettant

des phonons, par l'intermédiaire ou non de niveaux d'impureté, peuvent également jouer un rôle. Il est probablement important dans la cuprite, car on n'observe généralement pas d'émission, avec un dispositif conventionnel d'excitation.

Cependant, la durée de vie d'un exciton à $\vec{k} = 0$, que l'on considère dans l'étude de l'absorption, est déterminée principalement par les diffusions dues aux phonons et aux impuretés[1]. Nous développerons plus loin le rôle des phonons. Quant aux impuretés, elles produisent des changements dans la périodicité du potentiel interne du cristal. Elles peuvent, entre autres, capter l'exciton ou le diffuser. Il est bien entendu impossible de considérer tous les types d'impuretés ou de défauts cristallins qui peuvent intervenir. On peut cependant admettre, avec Toyozawa[1], que si les impuretés sont en faible quantité et ne modifient pas leur environnement de façon trop considérable, elles constituent essentiellement des centres de diffusion. On doit alors observer[1] une raie d'absorption excitonique de forme lorentzienne, dont la largeur est proportionnelle à la concentration de ces centres de diffusion.

On peut, en outre, envisager une autre cause d'élargissement, en supposant que le potentiel interne du cristal varie lentement dans l'espace (ceci pourrait être causé, par exemple, par des tensions internes variant continûment). La position des raies d'absorption varierait alors d'un site cristallin à l'autre, ce qui induirait un élargissement macroscopique. Ce schéma diffère de celui de Toyozawa, car il n'utilise pas de centres de diffusion. Il a été suggéré par le Professeur Haken[16] et sera discuté plus en détail au Chapitre XIII.

Quant aux diffusions par les phonons, elles sont régies par les interactions exciton-phonon étudiées plus haut. Les diverses branches de phonon interviennent. Deux types de diffusions sont à distinguer. Dans les premières, les états excitoniques initiaux et finaux sont formés à partir de

bandes et de fonctions enveloppe identiques et ne diffèrent que par leur vecteur d'onde : ce sont les diffusions intrabandes. Dans les secondes, les états excitoniques diffèrent par leurs fonctions électroniques ou enveloppe et leur vecteur d'onde : ce sont les diffusions interbandes.

Ces diffusions conservent à la fois le moment et l'énergie dans le cas présent. Il en résulte que, si l'état considéré est le plus bas (état 1S), les états supérieurs étant assez éloignés, les transitions intrabandes sont peu probables, surtout à basse température. Nous les négligerons.

L'étude de l'absorption en présence de phonons a été largement développée par Toyozawa[1,9,10] dans le formalisme de la masse effective. Cet auteur suppose que l'interaction exciton-lumière est faible, ce qui est vérifié dans les cas qui nous intéressent ici. Dans le cas de transitions intrabandes et de faibles couplages exciton-phonon, les raies d'absorption doivent être lorentziennes et très faiblement dissymétriques. La théorie prévoit par ailleurs que l'effet des transitions interbandes se manifeste essentiellement par une dissymétrie accrue des raies.

Dans le cas où le couplage exciton-phonon est fort, les raies sont gaussiennes. Les critères de classification donnés par Toyozawa rendent assez improbable l'existence d'une telle raie, mais des cas de couplage intermédiaire peuvent exister. La raie ne serait alors ni lorentzienne, ni gaussienne. Notons que le couplage augmente avec la température. On peut donc prévoir, dans certains cas, une évolution de la forme de la raie avec la température.

Nous nous limiterons à donner les résultats explicites dans le cas du couplage faible. La raie d'absorption lorentzienne est définie par son coefficient d'absorption :

$$K(x) = K(\hbar\omega - \hbar\omega_o)$$

où $\hbar\omega_o$ est l'énergie de l'état (1S, K = 0) considéré :

$$K(x) = K_m\ (1+\eta)\left[1+2\Delta x.B^{-1}\right]\cdot\left[1+B^{-2}.x^2\right]^{-1} \qquad \text{(III, 14)}$$

$K_m\ (1+\eta)$ représente le coefficient d'absorption maximum, η variant avec la température T et s'annulant pour T = 0. 2B est la largeur à mi-hauteur et Δ le coefficient d'assymétrie.

L'aire de la raie A est égale à :

$$A = K_m\ (1+\eta)\ \pi B \qquad \text{(III, 15)}$$

Le paramètre le plus intéressant est la largeur 2B de la raie. On peut écrire :

$$2B = \sum_r a_r\ n\ (\hbar\omega_r) \qquad \text{(III, 16)}$$

où les quantités a_r sont des constantes et où la sommation s'effectue sur toutes les branches (r) de phonon. $n(\hbar\omega_r)$ est le nombre d'occupation des phonons $\hbar\omega_r$:

$$n(\hbar\omega_r) = \left[\exp\ (\hbar\omega_r/kT)\ -1\right]^{-1} \qquad \text{(III, 17)}$$

Pour les phonons acoustiques, seul le mode longitudinal intervient et l'on peut écrire, pour q petit :

$$\hbar\omega_{ac}\ (q) = \hbar\ q\ u \qquad \text{(III, 18)}$$

où u est la vitesse longitudinale du son. Pour une diffusion de l'état (1S, 0) vers l'état (1S, q), la conservation de l'énergie et du moment impose l'égalité :

$$\frac{\hbar^2 q^2}{2M} = \hbar\ q\ u \qquad \text{(III, 19)}$$

d'où :

$$\hbar\ q = 2M\ u \qquad \text{(III, 20)}$$

Les phonons qui interviennent dans les diffusions ont, d'après la relation (III, 20) et les constantes généralement rencontrées, des vecteurs d'onde très petits (10^{-2}) par rapport aux dimensions de la zone de Brillouin. Il en résulte que l'on peut faire l'approximation :

$$n(\hbar\omega_{ac}) \simeq \frac{kT}{\hbar\omega_{ac}(q)} = \frac{kT}{2Mu^2} \qquad \text{(III, 21)}$$

qui est généralement valable à partir de 10°K (ceci est effectivement le cas pour Cu_2O). Les expressions du couplage exciton-phonon données plus haut permettent d'écrire, toujours pour une raie 1S :

$$a_{ac}.n(\hbar\omega_{ac}) = \frac{2M^2}{\pi\hbar^3 du}(E_v - E_c)^2 kT \qquad \text{(III, 22)}$$

A très basse température, cette relation n'est toutefois valable que si l'on remplace kT par $kT_o = 2Mu^2$.

Pour les phonons L.O., on sait également calculer $a_r n(\hbar\omega_r)$

Nous supposerons qu'il existe deux branches L.O., d'énergie $\hbar\omega_1$ et $\hbar\omega_2$. On peut alors écrire :

$$a_j.n(\hbar\omega_j) = \frac{\sqrt{2}\,e^2}{\varepsilon_j}(m_e^{*2} - m_t^{*2})^2 .$$

$$M^{-3/2}\,\hbar^{-5/2}\,\omega_j^{5/2}\,a_{ex}^4.n(\hbar\omega_j) \qquad \text{(III, 23)}$$

où j = 1 et 2 est l'indice relatif à la branche considérée et a_{ex} le rayon de l'exciton.

Pour les autres phonons optiques, on ne sait pas calculer a_r, mais il est probable que l'on puisse négliger leur action par rapport à celle des phonons L.O.

On peut donc se limiter, dans la relation (III, 16) à une sommation sur les branches acoustiques et L.O. :

$$2B = a_{ac}\,n(\hbar\omega_{ac}) + \sum_{j=1}^{2} a_j\,n(\hbar\omega_j) \qquad \text{(III, 16')}$$

La forme explicite de la largeur 2B est obtenue en utilisant les relations (III, 22) et (III, 23).

Le paramètre Δ, caractérisant l'assymétrie a également été calculé par Toyozawa. On peut le développer en :

$$\Delta = \sum_r b_r\,n(\hbar\omega_r) \qquad \text{(III, 24)}$$

Pour les phonons acoustiques, on a :

$$b_{ac} = \frac{a_{ac}}{4M\omega^2} \qquad \text{(III, 25)}$$

où a_{ac} est donné par (III, 21) et (III, 22).

Pour les phonons L.O., on a :

$$b_i = \frac{3a_i}{8\hbar\omega_i} \qquad \text{(III, 26)}$$

où a_i est défini en (III, 23).

III, 3 - DEPLACEMENT DU SPECTRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Le déplacement du spectre est lié à celui des bandes, qui est dû à la fois à la variation du volume de la cellule élémentaire et aux diffusions des porteurs.

La variation de la maille du réseau peut tout naturellement être analysée dans le cadre de la théorie du potentiel de déformation[11,12] et produit , à basse température, un déplacement proportionnel à T.

L'effet des diffusions peut, dans le cas présent, être étudié à l'aide d'une théorie de perturbation du deuxième ordre. Considérons le cas de la bande de conduction c, ayant un minimum à $k = 0$ et désignons par $E_c^o(\vec{k})$ son énergie, en l'absence du champ de phonons. Ce champ introduit le potentiel Hph et, en sa présence, l'énergie de la bande $E_c(\vec{k})$ s'écrit[11,12], pour $\vec{k}' = 0$:

$$E_c(\vec{k}=0) = E_c^o(\vec{k}=0) + \sum_{\vec{q}} \sum_{r} \sum_{j} \frac{|\langle u_{co}|Hph|u_{jq}\rangle|^2}{E_c(o) - E_j(\vec{q}) \mp \hbar\omega_r(\vec{q})} \cdot$$

$$\left[n_r(\vec{q}) + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right] \cdot \left\{ 1 - N_j(\vec{q}) \right\} +$$

$$\sum_{\vec{q}} \sum_{r} \sum_{j} \frac{|\langle u_{jq}|Hph|u_{co}\rangle|^2}{E_j(\vec{q}) - E_c(o) \mp \hbar\omega_r(\vec{q})} \cdot \left[n_r(\vec{q}) + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right] \cdot N_j(\vec{q}) \qquad \text{(III, 27)}$$

où l'on somme sur toutes les bandes j, sur toutes les branches de phonon r et sur tous les vecteurs d'onde $\vec{q}$. $N_j(\vec{q})$ est la

probabilité qu'un électron soit dans la bande j avec le vecteur d'onde $\vec{q}$.

Considérons tout d'abord les transitions intrabandes (j = e) qui doivent donner, à priori, les contributions les plus fortes, les dénominateurs de (III, 27) étant petits. A basse température, tous les électrons occupent le bas de la bande de conduction. $N_j(\vec{q})$ peut être, soit la distribution de Maxwell-Boltzmann, soit celle de Bose Einstein[13], qui semblent peu différer dans le cas de Cu_2O[14]. Le choix de cette loi est néanmoins important pour les diffusions produites par les phonons acoustiques et conditionne les résultats[11,12]. Nous nous restreindrons ici à l'étude de l'effet des phonons optiques pour lesquels les diffusions importantes font intervenir des différences d'énergie $E_c(q) - E_c(o)$ assez grandes pour que l'on puisse poser $N_i(q) \simeq 0$. Dans ce cas, l'un des termes de (III, 27) disparaît.

La contribution des phonons L.O. peut être calculée expressément, après passage de la sommation à l'intégration en $\vec{q}$. On obtient[11] :

$$E_c(k=0) = E_c^o(k=0) - \sum_j \frac{\pi}{(2\hbar\omega_j)^{1/2}} \frac{1}{\varepsilon_j} m_e^{*1/2} (n_j+1) \qquad \text{(III, 28)}$$

la sommation en j s'effectuant sur les différentes branches L.O. Cette formule est cependant approchée, car on suppose, pour la calculer, que l'énergie de la bande peut s'écrire :

$$E_c(\vec{k}) = E_c(o) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$$

quel que soit $\vec{k}$. Elle devrait cependant donner l'ordre de grandeur du déplacement.

Notons que le sens du déplacement pouvait être prévu à l'analyse de la relation (III, 27). On peut prévoir, par ailleurs, que le déplacement du maximum d'une bande de valence est positif. Pour les phonons L.O., il est alors aisé de calculer la variation de la bande interdite E_G :

$$[illegible] = [illegible] - \sum_j \frac{\pi}{[illegible]^{1/2}} \cdot \frac{1}{[illegible]} (m_c^{*1/2} + m_t^{*1/2})(n_j + 1)$$

(III, 29)

Pour les autres phonons optiques, on obtient également une diminution de la bande interdite, que l'on ne peut généralement pas calculer explicitement.

Les transitions interbandes doivent conduire à des déplacements plus faibles, en raison de la valeur des dénominateurs de (III, 27). Les seules interactions importantes peuvent avoir lieu entre les états situés au minimum de la première bande de conduction (ou au maximum de la bande de valence la plus élevée) qui sont les seuls à être occupés par des porteurs (électrons ou trous) : ceci contribue également à diminuer la bande interdite. Les autres bandes sont peu affectées par les diffusions.

III, 4 - TRANSITIONS INDIRECTES

Nous ne les mentionnerons ici que pour mémoire, car elles ont été définies au chapitre I. Elles font intervenir le couplage exciton-phonon par des processus intra et interbande et leur étude est complémentaire de celles mentionnées dans ce chapitre.

III, 5 - PROPRIETES ELECTRIQUES

Pour terminer, rappelons que les propriétés électriques d'un semiconducteur sont, en grande partie, gouvernées par les interactions électron-phonon. Les études électrique et optique en fonction de la température sont donc complémentaires. Malheureusement, il s'est avéré difficile d'obtenir des données électriques sur Cu_2O à basse température, la résistivité de ce matériau étant trop élevée[15]. Par ailleurs, une grande partie des propriétés électriques à plus haute température ($T > 100°K$) est due à des niveaux d'impuretés et il est difficile de dégager, avec certitude, les effets dus aux phonons[15].

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1) Y. TOYOZAWA, Progr. Theor. Physics, 20, 53 (1958).
2) voir par exemple : J.M. ZIMAN : "Electrons and Phonons", Clarendon Press, Oxford (1960).
3) J. BARDEEN et W. SHOCKLEY, Phys. Rev., 80, 72 (1950).
4) W. HARRISON, Phys. Rev., 104, 1281 (1956).
5) G.L. BIR et G.E. PIKUS, Sov. Phys. Solid State, 2, 2039 (1961).
6) H. FROHLICH, Advances in Physics, 3, 325 (1954) et "Polarons and Excitons", Op. Cit.
7) R.M. MARTIN, Phys. Rev., B4, 3676 (1971).
8) voir par exemple : C. CARABATOS, A. DIFFINE et M. SIESKIND, J. Phys., 29, 529 (1968).
9) Y. TOYOZAWA, Progr. Theor. Physics, 27, 89 (1962).
10) Y. TOYOZAWA, J. Phys. Chem. Solids, 25, 59 (1964).
11) H.Y. FAN, Phys. Rev., 82, 900 (1951).
12) G.D. MAHAN, J. Phys. Chem. Solids, 26, 751 (1965).
13) E.F. GROSS, B.S. RAZBIRIN et S.A. PERMOGOROV, J. Phys. Chem. Solids, 27, 1647 (1966).
E.F. GROSS, S.A. PERMOGOROV et B.S. RAZBIRIN, Sov. Phys. Usp., 14, 104 (1971).
14) A. COMPAAN et H.Z. CUMMINS, Phys. Rev., B6, 4757 (1972).
15) voir par exemple : J.P. ZIELINGER, Thèse d'Etat, Strasbourg (1969) et M. ZOUAGHI, Thèse d'Etat, Strasbourg (1972).
16) J.C. MERLE, S. NIKITINE, H. HAKEN, Phys. Stat. Sol., (b) 61, 229 (1974).

CHAPITRE IV

DONNEES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES SUR LA CUPRITE

Nous rappellerons dans ce chapitre certaines données expérimentales et théoriques qui nous seront utiles par la suite. Précisons en particulier que Cu_2O cristallise dans le système cubique centré et que sa symmétrie ponctuelle est celle du groupe octaédrique O_h. La figure IV, 1 montre une cellule élémentaire de 4,26 Å de côté (densité : 5,88 g/cm^3).

IV, 1 - SPECTRE EXCITONIQUE

Quatre séries sont observables dans le jaune, le vert, le bleu et le violet (fig.IV, 2). Les deux premières sont relativement peu intenses[1] et sont constituées de raies P qui correspondent d'après la terminologie du chapitre I, à des transitions de deuxième classe. Les séries bleue et violette sont intenses[2] et ne comportent que deux ou trois raies S. Elles correspondent à des transitions de première classe.

Ces propriétés ont permis à Elliott[3], en 1961, de suggérer que la bande de valence, due à des électrons 3d du cuivre, ait la symétrie Γ_{25}^+. La bande de conduction la plus basse aurait pour origine les électrons 4S du cuivre et la symétrie Γ_1^+. Sous l'action du couplage spin-orbite, la bande de valence est décomposée en deux bandes Γ_7^+ et Γ_8^+ : d'après Elliott, la bande Γ_7^+ serait la plus élevée. Les transitions bleue et violette prennent place entre la bande de valence dédoublée et une bande de conduction plus élevée. L'écart entre les bandes Γ_7^+ et Γ_8^+ correspond à ceux que l'on observe à la fois entre les séries jaune et verte et les séries bleue et violette.

Des calculs plus élaborés, effectués par Dahl et Switendick[4] ont confirmé les résultats d'Elliott. La disposition des bandes

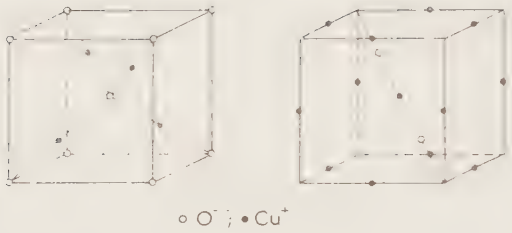


FIGURE IV.1.

Structure de Cu_2O. Les deux représentations sont équivalentes.

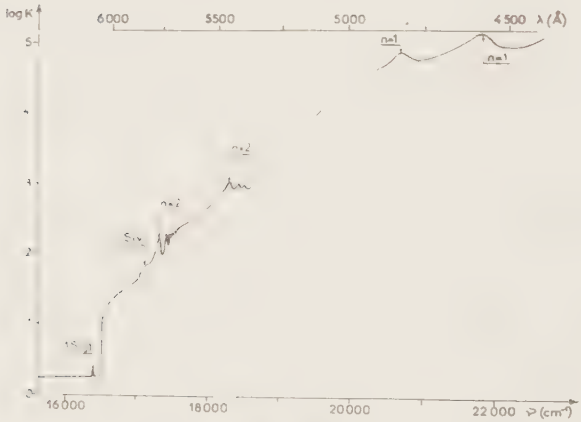


FIGURE IV.2.

Spectre d'absorption de la cuprite à champ nul.

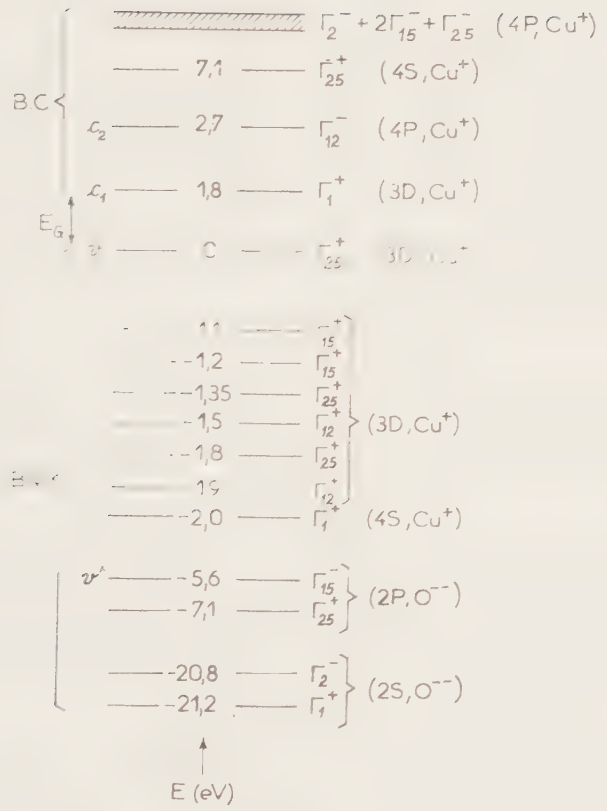


FIGURE [illegible]

Disposition des bandes de Cu_2O au point Γ, d'après Dahl et Switendick [7]. Les énergies E, exprimées en eV, ont pour origine le sommet de la bande de valence Γ_{25}^+.

à k = 0 (point Γ) est représentée sur la figure (IV, 3). Contrairement à Elliott, Dahl et Switendick placent la bande de valence Γ_8^+ au-dessus de Γ_7^+.

La partie spectrale qui nous intéresse plus spécialement est la partie jaune et rouge du spectre. Elle est constituée par les raies P, observables dans de bonnes conditions pour des échantillons de l'ordre de 100µm d'épaisseur. Quatre à six de ces raies sont observables à basse température, suivant la qualité du cristal. Leur position a pu être déterminée avec précision et est donnée, à 4°K, par la loi[5] :

$$E_n = (17525 - \frac{786}{n^2})\,cm^{-1} \qquad (IV, 1)$$

Des raies de plus faible intensité sont également observables au voisinage des raies P. Elles ont pu être attribuées à des excitons de type S ou D grâce à des expériences sur des échantillons perturbés[6].

On observe, en outre (fig.IV, 4), du côté des faibles énergies, une raie peu intense et fine, présentant une anisotropie. Cette raie a été particulièrement étudiée[7], et attribuée à des transitions quadrupolaires-électriques vers l'état 1S dont la symétrie est Γ_{25}^+ [3,8].

Des bords d'absorption sont observés de part et d'autre de la raie 1S à 110 cm^{-1} de celle-ci (fig.IV, 4). Ils sont dus à l'absorption d'un photon avec création ou destruction simultanée d'un phonon optique de 110 cm^{-1}, l'état final étant l'état 1S. A très basse température, seul le bord situé vers les hautes énergies est observable. La forme et le comportement de ces bords d'absorption ont pu être parfaitement expliqués[9] à l'aide de la théorie d'Elliott[10] dont les éléments ont été donnés au chapitre I

Nous examinerons, dans le prochain paragraphe, les résultats qui permettent de choisir la disposition relative des bandes de valence Γ_7^+ et Γ_8^+ qui différe dans les schémas d'Elliott et de Dahl et Switendick.

FIGURE IV.4.

Spectre d'absorption de Cu_2O à 77°K, au voisinage de la raie n = 1 de la série jaune.

IV, 3 - SYMETRIE DES BANDES DE VALENCE ET MASSES EFFECTIVES

La symétrie de la bande de conduction la plus basse (Γ_1^+) semble bien établie. Il est plus délicat, en revanche, de se prononcer sur la position relative des bandes de valence Γ_7^+ et Γ_8^+. Les deux séries qui leur sont associées sont dues à des transitions de deuxième classe (raies P). Les représentations des niveaux P sont obtenues en effectuant le produit direct des représentations respectives Γ_v, Γ_c et $\Gamma_{env.}$ des bandes de valence et de conduction et de la fonction enveloppe. Pour la série associée à la bande de valence Γ_7^+ ce produit s'écrit :

$$\Gamma_7^+ \otimes \Gamma_6^+ \otimes \Gamma_{15}^- = \Gamma_2^- + \Gamma_{12}^- + \Gamma_{15}^- + 2\Gamma_{25}^- \qquad \text{(IV, 2)}$$

et pour la bande Γ_8^+ :

$$\Gamma_8^+ \otimes \Gamma_6^+ \otimes \Gamma_{15}^- = \Gamma_1^- + \Gamma_2^- + 2\Gamma_{12}^- + 3\Gamma_{15}^- + 3\Gamma_{25}^- \qquad \text{(IV, 3)}$$

Les transitions observables dans l'approximation dipolaire électrique font intervenir les niveaux de représentation Γ_{15}^-. Cette représentation apparaît une fois dans (IV, 2) et trois fois dans (IV, 3) : les raies P pourraient donc être structurées dans la série construite avec la bande de valence Γ_8^+. L'expérience ne permet pas de conclure : les raies P des séries jaune et verte apparaissent comme des singlets. La largeur des raies de la série verte est cependant supérieure à celle des raies de la série jaune, mais ceci peut être expliqué autrement que par la dégénérescence : les excitons de la série de plus grande énergie sont aisément diffusés vers des états du continuum de la série de plus faible énergie et ont, de ce fait, une durée de vie réduite.

L'étude des raies P en présence de perturbations (champs électrique et magnétique, tensions) n'a également pas encore permis de conclusion.

En revanche, l'étude des raies de structure fine apporte des arguments. Pour les raies S, les représentations relatives aux deux séries s'écrivent :

$$\Gamma_7^+ \otimes \Gamma_6^+ \otimes \Gamma_1^+ = \Gamma_2^+ + \Gamma_{25}^+ \qquad \text{(IV, 4)}$$

$$\Gamma_8^+ \otimes \Gamma_6^+ \otimes \Gamma_1^+ = \Gamma_{12}^+ + \Gamma_{15}^+ + \Gamma_{25}^+ \qquad \text{(IV, 5)}$$

Les transitions vers les états Γ_{25}^+ et Γ_{12}^+ sont permises dans l'approximation quadrupolaire électrique et se caractérisent par leur anisotropie[3]. Les transitions vers Γ_{15}^+ ont lieu dans l'approximation dipolaire magnétique. Les transitions vers Γ_2^+ ont lieu dans une approximation d'ordre supérieur à celles mentionnées ci-dessus, et doivent donc être particulièrement faibles.

La raie 1S de la série jaune correspond à une transition vers un état Γ_{25}^+, qui apparaît aussi bien dans (IV, 4) que dans (IV, 5). On n'a jamais pu mettre en évidence de transitions vers des états Γ_{12}^+ ou Γ_{15}^+, qui devraient apparaître en présence d'un champ électrique (contrairement à Γ_2^+). En revanche, l'action du niveau Γ_2^+ se révèle dans les expériences magnéto-optiques[11] et le niveau lui-même aurait été observé dans des expériences en émission[12]. Ceci tend à prouver que la série jaune est formée à partir de la bande de valence Γ_7^+, conformément aux hypothèses d'Elliott.

Par ailleurs, une raie de faible intensité située à 17153 cm^{-1} à 4°K, a pu être attribuée à l'état 1S de la série verte[13]. Sa position, très éloignée des autres raies de la même série, s'explique à l'aide du potentiel de Haken. Elle se différencie de la raie 2S de la série jaune, dont elle est voisine, par le fait qu'elle ne présente aucun caractère d'anisotropie[14]. Ceci tend à prouver qu'elle est due à des transitions vers l'état Γ_{15}^+ apparaissant dans le produit (IV, 5) : la série verte serait donc construite avec la bande de valence Γ_8^+. Les transitions vers les états Γ_{12}^+ et Γ_{25}^+ seraient plus faibles que celles vers Γ_{15}^+ : ceci est en agrément avec les estimations théoriques de Nikitine et al[15]. En fait, les expériences en présence de champs électriques montrent l'existence du niveau Γ_{12}^+[16], qui serait très voisin, ou même confondu avec le niveau Γ_{15}^+.

Dans la suite nous supposerons donc toujours que la bande de

valence supérieure a la symétrie Γ_7^+ (fig.IV, 5). Tous les résultats expérimentaux actuels sont, à notre connaissance, en accord avec ce point.

Discutons maintenant des masses effectives. Les constantes de Rydberg des quatre séries excitoniques nous apportent des informations à leur sujet, mais il est nécessaire de connaître au moins une des quatre masses effectives qui entrent en jeu pour déterminer les autres. Nous utiliserons les valeurs de masses réduites suivantes :

Série jaune : $\frac{m_0}{\mu_1} = 2,46$ [5]

" verte : $\frac{m_0}{\mu_2} = 1,61$ [5]

" bleue : $\frac{m_0}{\mu_3} = 5,90$ [17]

" violette : $\frac{m_0}{\mu_4} = 5$ [17]

obtenues avec $\varepsilon = 7,5$ [18] pour les séries jaune et verte et $\varepsilon = 6,46$ [19] pour les autres séries. Cette dernière valeur a été choisie car elle permet de vérifier l'égalité :

$$\frac{1}{\mu_1} - \frac{1}{\mu_2} = \frac{1}{\mu_3} - \frac{1}{\mu_4}$$

que l'on établit aisément.

Utilisons les valeurs expérimentales suivantes

pour la bande de valence Γ_7^+ : $m_t^* = 0,97\ m_0$

pour la bande de conduction Γ_1^+ : $m_e^* = 0,7\ m_0$

obtenues par Hodby et Elliott [20].

Ces quantités conduisent bien à la valeur de μ_1 donnée ci-dessus. La connaissance de μ_2 et μ_3 nous permet de déterminer la masse de la bande de valence Γ_8^+ :

$$m_t^* = 5,6\ m_0$$

FIGURE IV.2.

Disposition relative des bandes de valence et de conduction de Cu_2O au point Γ :
- partie gauche, en l'absence d'interaction spin-orbite,
- partie droite, en présence de l'interaction spin-orbite.

La bande v' est assez profonde et ne donne pas de transitions observables dans le visible, mais elle intervient lors de la formation des excitons P des séries jaune et verte.

et celle de la bande de conduction Γ_{12}^- :

$$m_e^* \simeq 0{,}21\ m_0$$

et l'on peut vérifier l'égalité :

$$\frac{1}{\mu_4} = \frac{1}{0{,}21} + \frac{1}{5{,}6} \simeq \frac{1}{0{,}2}$$

qui prouve que les valeurs des masses effectives ci-dessus forment un ensemble cohérent, mais qui n'est exact que dans la mesure où les valeurs expérimentales utilisées lors du calcul le sont également.

On peut vérifier que ces valeurs numériques sont en accord avec la structure de bande de Dahl et Switendick. Il est nécessaire pour cela d'utiliser l'approximation $\vec{k}.\vec{p}$.

Il est bien connu que les masses effectives sont aisément exprimables en fonction des quantités $\pi_{pp'}$ (voir les relations I, 15 et I, 16) qui sont calculables si la structure de bande est connue.

Pour des raisons de symétrie, les éléments $\pi_{pp'}$ s'annulent dans un grand nombre de cas et il est aisé de vérifier [21] que dans Cu_2O un nombre restreint de niveaux est suffisant pour expliquer les propriétés de la bande de valence Γ_{25}^+ notée v et de la bande de conduction $\Gamma_1^+(c_1)$ au voisinage de l'origine. Ces niveaux sont la bande de conduction $\Gamma_{12}^-(c_2)$ et la bande de valence $\Gamma_{15}^-(v')$ de la figure (IV, 3).
En définissant avec Kane [22] les quantités

$$G = \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\left|\pi^x_{vc_2}\right|^2}{E_v - E_{c_2}}$$

$$H_1 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\left|\pi^x_{vv'}\right|^2}{E_v - E_{v'}}$$

$$A = \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\left|\pi^x_{c_1 v'}\right|^2}{E_{c_1} - E_{v'}} \qquad \text{(IV, 6)}$$

on peut écrire pour la bande de conduction Γ_1^+ :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e^*} = \frac{\hbar^2}{2m_0} + A \qquad \text{(IV, 7)}$$

A étant positif, on doit avoir :

$$m_e^* < m_0$$

ce qui est conforme aux résultats expérimentaux cités plus haut. Pour la bande de valence Γ_7^+ on a [22] :

$$\frac{\hbar^2}{m_t^*} = \frac{\hbar^2}{m_0} + \frac{2}{3}(\ldots + H_1)$$

D'après (IV, 6) G et H_1 ont des signes opposés. La valeur expérimentale $m_t^* = 0{,}97\ m_0$ indique que G et H_1 ont des modules très voisins :

$$G \simeq -H_1 \qquad \text{(IV, 8)}$$

Il serait intéressant d'effectuer des calculs numériques à partir des données de Dahl et Switendick, pour confirmer ces résultats, qui semblent tout à fait vraisemblables.

Notons que les bandes Γ_1^+ et Γ_7^+ sont isotropes dans l'approximation $\vec{k}\,\vec{p}$. Ceci n'est pas le cas pour la bande Γ_8^+ dont la dégénérescence doit être levée à $\vec{k} \neq 0$.

Les quantités $\pi_{pp'}$, utilisées ci-dessus interviennent également dans la définition de l'intensité des raies P (relations I, 32 et I, 33). On peut montrer facilement que la quantité $\langle c|\vec{M}|v\rangle$ définie par (I, 33) peut s'écrire dans le cas présent :

$$\langle c|\vec{M}|v\rangle = \frac{\vec{\pi}_{c_1 v'}}{E_{c_1} - E_{v'}} \langle v'|\vec{\varepsilon}\,\vec{p}|v\rangle + \frac{\vec{\pi}_{v'v}}{E_v - E_{v'}} \langle c|\vec{\varepsilon}\,\vec{p}|v'\rangle \qquad \text{(IV, 9)}$$

Les quantités $\pi_{pp'}$, qui interviennent dans les relations (IV, 6) et (IV, 9) ont pu être estimées par Rustagi [21] à partir, précisément, de l'intensité des raies P et des valeurs des masses effectives. Les valeurs trouvées ont un ordre de grandeur qui paraît vraisemblable, mais qu'un calcul direct (à partir des fonctions d'onde

électroniques devrait confirmer.

Il ressort, des estimations et des calculs faits à l'aide de la théorie du développement en $\vec{k}\,\vec{p}$, que les valeurs expérimentales des masses effectives et la structure de bande de Dahl et Switendick sont cohérentes.

IV, 7 - DONNEES SUR LES PROPRIETES MAGNETO-OPTIQUES DE LA SERIE JAUNE.

Un certain nombre d'expériences sur la série jaune a été effectué[11, 23 à 29]. On a observé, en particulier[11, 23, 24], la décomposition de la raie 1S dans un large domaine de champ et l'on a obtenu un facteur g de 1,7. La décomposition des raies P est particulièrement complexe[11, 25 à 29] et n'a pas encore été complètement interprétée. La précision expérimentale n'a généralement pas été suffisante pour résoudre totalement les raies et pour suivre leur évolution dans un grand domaine de champ. De plus, l'effet de ce dernier dépend de son orientation par rapport aux axes cristallins[25] : ce fait n'a pas encore reçu d'explications convaincantes et a souvent été ignoré[11, 28] lors des analyses des résultats expérimentaux.

Revenant à la relation (IV, 2), nous savons qu'un état P de la série jaune a une représentation qui se décompose en :

$$\Gamma_p = \Gamma_{15}^- + 2\Gamma_{25}^- + \Gamma_{12}^- + \Gamma_2^- \qquad \text{(IV, 10)}$$

L'ensemble a une dégénérescence totale de douze. A champ nul, seul le niveau Γ_{15}^- donne une absorption. En présence d'un champ magnétique, la théorie prévoit la décomposition de Γ_{15}^- en un triplet normal (une composante π et deux composantes σ dans la géométrie de Voigt), indépendamment de l'orientation relative du champ et des axes cristallins. L'expérience montre en réalité une décomposition plus riche[27 à 29] et anisotrope[25].

Il semble donc nécessaire de faire intervenir les niveaux Γ_2^-, Γ_{12}^- et $2\Gamma_{25}^-$ qui peuvent s'hybrider avec Γ_{15}^-[11, 29].

Mais l'étude théorique est alors compliquée par la dégénérescence élevée du système à résoudre. seules des méthodes numériques peuvent être utilisées, dans le cadre d'une théorie de perturbation.

L'emploi d'une telle méthode est cependant restreint au domaine dit des "champs faibles" (voir chapitre II), caractérisé par la relation (II, 28') : $\beta_n << 1$. Le tableau IV, 1, établipar Certier[11] donne les domaines où l'approximation des champs faibles est valable, en précisant, pour différentes raies, la valeur du champ critique H_c^n qui conduit à l'égalité : $\beta_n = 1$. A 30kG, les valeurs de β_n du tableau (IV, 1) permettent de constater qu'une théorie de perturbation peut être appliquée pour $n < 5$. A 150kG, seules les raies 2P et 3P vérifient la condition $\beta_n << 1$.

Cependant, pour effectuer un traitement théorique, il est nécessaire de posséder certains éléments sur la position relative des niveaux (IV, 10) et, si possible, sur leur séparation à champ nul. L'expérience n'a pas encore apporté de données à ce sujet, ce qui explique que l'on n'ait pas encore pu interpréter la majorité des résultats. Deux approximations ont été proposées : dans la première[25], on a supposé que les niveaux Γ_2^-, Γ_{12}^- et Γ_{25}^- étaient assez éloignés de Γ_{15}^-; dans la seconde [11], on a au contraire supposé que les niveaux Γ_p (IV, 10) étaient totalement dégénérés, mais l'anisotropie de l'effet du champ n'a pas été prise en considération. Aucune de ces hypothèses ne paraît très réaliste. Il est probable, sachant que les masses effectives m_e^* et m_t^* sont isotropes, que les niveaux Γ_p sont peu séparés, sans être cependant confondus (dégénérescence accidentelle). Il semble que la théorie soit actuellement de peu d'utilité pour préciser le problème.

Il est donc indispensable de posséder de nouvelles données expérimentales. Il nous est apparu que des études à bas champ, avec des méthodes de grande sensibilité, étaient les seules qui puissent apporter des éléments originaux et permettre de nouveaux développements théoriques.

Exciton	Energie de liaison $R_e(cm^{-1})$	Champ critique $H_c(\frac{\mu}{m_o}=0,4)$ (gauss)	$\delta=(\frac{m_o}{\mu})^2 \cdot \frac{\varepsilon^2 \mu_o}{R_o hc} H$ H=30kG	H=150kG	Rayon excitonique $a_n=a_o \varepsilon_s \frac{m_o}{\mu} n^2$ (Å)
1s	786	7.10^6	0,0075	0,02	10
2p	196	$1,75.10^6$	0,015	0,07	38
3p	98	870.10^3	0,03	0,15	76
4p	49	435.10^3	0,075	0,375	152
5p	24,5	214.10^3	0,15	0,75	238
6p	12	107.10^3	0,3	1,5	342
7p	6	53.10^3	0,6	3	465

TABLEAU IV, 1

Energie de liaison et champ critique des excitons 1S et nP de la série jaune.

Pour terminer, signalons que des oscillations dans le continuum sont observées en présence d'un champ magnétique[23, 28, 29], et que des masses réduites μ de 0,36 et 0,38 m_0 ont pu être calculées, respectivement par Zhilich et al[29] et Sasaki et al[28]. On peut les comparer à la valeur $\mu \simeq 0,40\ m_0$ déduite de la constante de Rydberg de la série. Zhilich et al. ont en outre indiqué les valeurs suivantes :

$$m_e^* = 0,61\ m_0$$

$$m_t^* = 0,84\ m_0$$

déduites à partir des structures observées dans les oscillations du continuum. L'analyse des résultats expérimentaux a été faite dans l'hypothèse des champs forts (relation II, 21) qui ne semble pas s'appliquer en toute rigueur dans le domaine d'étude de Zhilich et al. Les valeurs numériques ci-dessus paraissent cependant vraisemblables.

IV, 4 - DONNEES SUR LES PHONONS

La maille élémentaire de Cu_2O contenant six atomes, il existe dix-huit modes normaux.

L'ensemble se décompose en la somme de représentation[3] :

$$3\Gamma_{15}^- + \Gamma_{12}^- + \Gamma_2^- + \Gamma_{25}^+ + \Gamma_{25}^-$$

La représentation des modes acoustiques est Γ_{15}^-. Deux modes Γ_{15}^- sont actifs dans l'infrarouge : les modes transverses (T.O.) ont été observés respectivement à 146 et 611 cm^{-1} et les modes longitudinaux (L.O.) correspondants sont situés à 149 et 645 cm^{-1} [19].

D'autre part, le phonon de symétrie Γ_{12}^- intervient dans les transitions indirectes vers le niveau 1S[3] et son nombre d'onde est 110 cm^{-1}. Les données expérimentales concernant les autres phonons sont plus discutables. Après un nombre important d'expériences infructueuses, il semble que le nombre d'onde du mode Raman (Γ_{25}^+) soit déterminé sans ambigüîté : il est de 515 cm^{-1},[30].

TABLEAU IV, 2

Mode	Γ_{15}^-	Γ_{25}^-	Γ_{25}^+	Γ_{12}^-	Γ_2^-	$2\Gamma_{15}^-$, T.O.	$2\Gamma_{15}^-$, T.O.
ν (cm^{-1}) Th.	0	101	555	112	508	140 611	101 642
ν (cm^{-1}) Exp.	0	?	515[30]	110	?	146[19] 611[19]	149[19] 645[19]
Multiplicité	3	3	3	2	1	2 3	1
Activité	acoustique		Raman			Infrarouge	

Nombre d'onde des modes normaux de Cu_2O au point Γ.
Les valeurs théoriques ont été calculées par Carabatos[31]

Pour les phonons restants, on se basera sur les données théoriques de Carabatos[31], résumées dans le tableau IV, 2.

Précisons encore que les bandes d'absorption dans l'infrarouge ont des facteurs f respectifs[19] :

$$S_1 = 0,29$$

$$S_2 = 0,79$$

Partant des valeurs $\varepsilon_0 = 7,5$ et $\varepsilon_\infty = 6,46$, il est possible de déterminer la constante électrique intermédiaire (figure III, 1) :

$$\varepsilon_i = \varepsilon_0 - S_1 = \varepsilon_\infty + S_2 = 7,23$$

Les constantes diélectriques ε_1 et ε_2 définies par (III, 13) sont déterminées par :

$$\frac{1}{\varepsilon_1} = \frac{1}{\varepsilon_i} - \frac{1}{\varepsilon_0} = \frac{1}{218} \sim 4,6\ 10^{-3}$$

$$\frac{1}{\varepsilon_2} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_i} = \frac{1}{68} \sim 14\ 10^{-3}$$

Les constantes α définies dans la théorie du polaron (relation III, 10) ont les valeurs respectives suivantes :

pour l'électron (Γ_1^+) :

$\alpha \simeq 0,10$ vis à vis du phonon L.O. de 149 cm^{-1}
$\alpha \simeq 0,15$ vis à vis du phonon L.O. de 645 cm^{-1}

Pour le trou (Γ_7^+)

$\alpha \simeq 0,12$ vis à vis du phonon L.O. de 149 cm^{-1}
$\alpha \simeq 0,18$ vis à vis du phonon L.O. de 645 cm^{-1}

On constate que ces constantes sont toutes inférieures à l'unité. Ceci nous permet donc d'utiliser des théories de l'interaction électron-phonon L.O. (théorie du polaron) fondées sur des calculs de perturbation. Les résultats de Toyozawa, exposés plus haut, sont applicables au cas de Cu_2O.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

1) M. HAYASHI et K. KATSUKI, J.Phys.Soc.Japan, 5, 380 (1950) et 7, 599 (1952)
E.F. GROSS et N.A. KARRYEV, Dokl.Akad.Nauk SSSR, 84, 261 (1952) et 84, 471 (1952)
S. NIKITINE, G. PERNY et M. SIESKIND, J.Phys. 15, 185 (1954) et [illegible]

2) J.B. GRUN, M. SIESKIND et S. NIKITINE, J.Phys.Chem.Sol. 21, 119 (1961)
J.S. GORBAN et V.S. TIMOFEEV, Fiz tverd.Tela, 2, 1111 (1960)

3) R.J. ELLIOTT, Phys.Rev., 124, 340 (1961)

4) J.P. DAHL et A.C. SWITENDICK, J.Phys.Chem.Sol., 27, 931 (1966)

5) J.B. GRUN, Thèse, Revue d'Optique, 41, 439 (1962)

6) S. NIKITINE, J.B. GRUN et M. SIESKIND, Advances in Molecular Spectroscopy, 2, 689 (1962)

7) E.F. GROSS et A.A. KAPLYANSKI, Dokl.Akad.Nauk. SSSR, 132, 98 (1960)
E.F. GROSS, J.Phys.Chem.Sol., 8, 172 (1959)
S. NIKITINE, J.B. GRUN et M. CERTIER, Phys.Kond.Mat. 1, 214 (1963)

8) V.I. CHEREPANOV et V.S. GALISHEV, Soviet Phys.Sol.State, 3, 790 (1961)

9) S. NIKITINE, J.B. GRUN et M. SIESKIND, Proc.Intern.Conf. Semi Conductors, Prague 1960

10) R.J. ELLIOTT, Proc.Intern.Conf. Semi-Conductors, Prague 1960

11) M. CERTIER, Thèse d'Etat, Strasbourg 1969

12) F.I. KREINGOLD, Proc.Intern.Conf. on Luminescence , Leningrad 1972

13) J.L. DEISS, J.B. GRUN et S. NIKITINE, J.Phys.Rad., 24, 206 (1963)

14) A. DAUNOIS, J.C. MERLE, J.L. DEISS et S. NIKITINE, Phys.Stat.Sol, (b) 50, 691 (1972)

15) S. NIKITINE, J.L. DEISS et A. DAUNOIS, Optics Commun, 3, 95 (1971)

16) J.L. DEISS, A. DAUNOIS et S. NIKITINE, Sol.St.Com., 9, 217 (1971)

17) A. DAUNOIS, J.L. DEISS et B. MEYER, J.de Phys., 27, 142 (1966)

18) C. NOGUET, J.Phys., 26, 321 (1965)

19) C. NOGUET, C. SCHWAB, C. SENNETT, M. SIESKIND et C. VIEL, J.Phys., 26, 317 (1965)
M. O'KEEFE, J.Chem.Phys., 39, 1789 (1963)
C. CARABATOS, A. DIFFINE et M. SIESKIND, J.Phys., 29, 529 (1968)

20) Communication privée de R.J. ELLIOTT à S. NIKITINE

21) K.C. RUSTAGI, Sol.St.Com., 12, 607 (1973)

22) E.O. KANE, Semi-Conductors and Semi-Metals, Ac.Press, New York 1966 Vol.1 p. 75

23) E.F. GROSS, B.P. ZAKHARCHENYA, J.Phys.Radium, 1, 68 (1957)
E.F. GROSS, Nuovo Cimento, Sup. 4, 672 (1957)
E.F. GROSS, B.P. ZAKHARCHENYA et P.P. PAVINOKY, Zh.Techn.Phys. 27, 2179 (1957)

24) S. NIKITINE, J.B. GRUN, M. CERTIER, J.L. DEISS et M. GROSMANN, Proc.Intern.Conf. Semi-Conductors, Exeter (1962)
M. CERTIER, J.B. GRUN et S. NIKITINE, J.Phys., 25, 361 (1964)

25) E.F. GROSS, E.G. ZHILICH, B.P. ZAKHARCHENYA, V.P. MAKAROV et A.I. SIBILEV, Sov.Phys.Sol.State, 5, 238 (1963)

26) E.F. GROSS, A.G. ZHILICH, B.P. ZAKHARCHENYA, Sov.Phys.Sol.State 3, 1048 (1961)

27) E.F. GROSS, B.P. ZAKHARCHENYA et A.A. KAPLYANSKY, Proc.Intern. Conf. Semi-Conductors, Exeter (1962)

28) G. KUWABARA, A. MISU et H. SASAKI, Proc.Intern. Conf. Semi-Conductors, Kyoto (1966)
H. SASAKI et G. KUWABARA, J.Phys.Soc.Japan, 34, 95 (1973)

29) J. HALPERN et B.P. ZAKHARCHENYA, Sol.St.Com., 5, 633 (1967)

29) A.G. ZHILICH, J. HALPERN et B.P. ZAKHARCHENYA, Phys.Rev., 188 1294 (1969)

30) A. COMPAAN et H.Z. CUMMINS, Phys.Rev., B6, 4753 (1972)

31) C. CARABATOS, Phys.St.Sol., 37, 773 (1970)
C. CARABATOS et B. PREVOT, Phys.St.Sol., 44, 701 (1971)
C. CARABATOS, Thèse d'Etat, Strasbourg (1971)

PARTIE B

METHODES ET APPAREILS DE MESURE

Pour réaliser les deux séries de mesures les plus importantes que nous présentons par la suite et qui concernent l'étude magnéto-optique de la série jaune et la variation thermique de la raie n=1, il est nécessaire d'avoir à la fois une très forte résolution et une grande sensibilité. Cette dernière qualité peut être obtenue à l'aide de mesures différentielles.

Nous décrirons tout d'abord, dans la suite, le principe et les avantages des méthodes que nous utilisons et qui font intervenir la modulation de la longueur d'onde ou la modulation de la polarisation de la lumière. Nous décrirons ensuite le montage réalisé, et, dans un troisième chapitre, certains appareillages comme par exemple les cryostats, ou le dispositif à champ magnétique pulsé utilisé pour des mesures non différentielles.

-o-o-o-o-

CHAPITRE V

PRINCIPE ET AVANTAGES DES METHODES DE MESURE UTILISEES

V, 1 - MESURES DIFFERENTIELLES

Considérons une quantité physique E subissant un accroissement e << E et cherchons à déterminer e/E. Il est nécessaire d'effectuer deux mesures qui seront, soit e et E si cela est possible, soit E et E'.

Dans le premier cas (mesure de e et E) la mesure est dite différentielle. L'erreur relative sur e/E :

$$\frac{\Delta e}{e} + \frac{\Delta E}{E} \qquad (V, 1)$$

est du même ordre de grandeur que l'erreur relative sur chacune des mesures.

Dans le second cas (mesure de E et E'), l'erreur relative sur e/E :

$$\frac{E}{e}\left(\frac{\Delta E'}{E'} + \frac{\Delta E}{E}\right) \qquad (V, 2)$$

peut être notablement supérieure à l'erreur relative sur chacune des mesures.

De même, si la quantité à mesurer est E'/E, on obtient une erreur relative :

$$\frac{e}{E}\left(\frac{\Delta e}{e} + \frac{\Delta E}{E}\right) \qquad (V, 3)$$

dans le cas d'une mesure différentielle et :

$$\left(\frac{\Delta E'}{E'} + \frac{\Delta E}{E}\right) \qquad (V, 4)$$

dans le cas d'une mesure directe.

Dans les deux cas considérés ci-dessus, on voit que la mesure différentielle nécessite une précision des mesures bien inférieure

à la précision des mesures directes, pour un résultat identique. Pour les très faibles valeurs de e/E, la méthode différentielle devient la seule utilisable.

Dans la pratique, de telles mesures ne sont pas toujours réalisables, la quantité e ne pouvant pas être atteinte directement. Mais si les quantités E et e peuvent être reliées à des grandeurs électriques V et v, on essaiera d'avoir recours à une technique de modulation, qui garde E constante et fait varier e à une fréquence donnée f. V et v peuvent être mesurées indépendamment, à l'aide par exemple, d'un amplificateur continu et d'un amplificateur haute fréquence. Cette technique a été largement utilisée ces dernières années en spectroscopie du solide[1].

On a pu ainsi détecter des modifications fines d'un spectre perturbé par un champ électrique ou une pression périodique. De même, la modulation de longueur d'onde permet de détecter de faibles variations de gradients et par là, de résoudre certaines structures spectrales peu prononcées. La modulation de température, plus délicate à réaliser, offre les mêmes possibilités.

Il serait intéressant d'utiliser un champ magnétique totalement modulé afin d'étudier les modifications apportées sur un spectre. Cependant la production de champs relativement intenses exige une puissance électrique importante et fait intervenir des forces considérables qui interdisent la modulation. Trois méthodes sont alors envisageables pour réaliser une étude fine du spectre. La première, dite modulation spatiale, consiste à comparer un échantillon témoin, non soumis au champ et un échantillon plongé dans le champ. Cette méthode est délicate à mettre en oeuvre et nécessite des paires d'échantillons identiques, qu'il est parfois difficile d'obtenir. Nous l'avons écartée; mais son utilisation dans l'avenir serait possible, si les essais en cours au laboratoire étaient concluants[2]. Les deux autres méthodes sont la modulation de la polarisation et la modulation de longueur d'onde. Nous en discutons dans la suite.

V, 2 - MODULATION DE LA LONGUEUR D'ONDE

V, 2, 1 - Généralités

Avec cette technique, on étudie les spectres non soumis à une perturbation périodique. On mesure simplement la dérivée par rapport à la longueur d'onde de l'absorption ou de la réflexion. Ceci présente plusieurs avantages[6] :

i) pour l'étude d'une raie d'absorption on est souvent gêné par le fond continu sur lequel elle apparaît et qui est plus ou moins bien connu[3]. Il en résulte des incertitudes sur les mesures de son coefficient d'absorption maximum et sur sa largeur. L'obtention de la dérivée élimine en grande partie ces problèmes[4], et permet en outre de bien localiser le maximum de la raie;

ii) une raie d'absorption peu intense mais fine est beaucoup plus facilement détectée sur la dérivée d'un spectre que sur le spectre lui-même;

iii) les structures peu prononcées se voient généralement mieux sur les spectres dérivés. C'est le cas, par exemple, des bords d'absorption dont l'intensité est proportionnelle à

$$(-\lambda + \lambda o)^{n-1/2} \quad (\text{où } n = 1 \text{ ou } 2)$$

et dont la dérivée, proportionnelle à $(-\lambda + \lambda o)^{n-1-1/2}$ présente une discontinuité importante au voisinage de λo.

La détection de structures peu prononcées est particulièrement importante dans l'étude des spectres soumis à une perturbation. Cette dernière induit souvent de nouvelles transitions, dont l'intensité augmente avec l'intensité de la perturbation (champ magnétique par exemple). Il est souvent nécessaire de bien préciser le comportement de ces transitions en présence de faibles perturbations car les développements théoriques sont alors particulièrement simples. La connaissance de la dérivée du spectre peut être d'une grande utilité.

V, 2, 2 - Méthodes de mesure

Analysons un spectre dans le plan focal d'un spectrographe : ceci est réalisé en général à l'aide d'une fente et d'un tube photomultiplicateur P.M. se déplaçant le long du spectre. On recueille une quantité de courant $F(\lambda)$ qui dépend de la longueur d'onde.

Imprimons à la fente un mouvement sinusoïdal transversal de faible amplitude, à la fréquence f. Nous réalisons alors un balayage périodique du spectre autour d'une valeur centrale de la longueur d'onde λo, avec une amplitude $\Delta\lambda$. Le signal recueilli sur le P.M. varie en fonction du temps suivant la loi

$$F(\lambda_o, t) = F(\lambda_o + \Delta\lambda \sin \omega t) \qquad (V, 5)$$

où $\omega = 2\pi f$ est la pulsation.

On peut développer cette loi pour $\Delta\lambda$ petit en :

$$F(\lambda_o,t) = F(\lambda_o) + \left(\frac{dF}{d\lambda}\right)_{\lambda_o} \Delta\lambda \sin \omega t + \left(\frac{d^2F}{d^2\lambda}\right)_{\lambda_o} \Delta\lambda^2 \sin 2\omega t + \ldots \qquad (V, 6)$$

Une analyse de Fourier du signal $F(\lambda_o,t)$ permet alors l'obtention de toutes les dérivées de $F(\lambda_o)$. En pratique on se restreint généralement à la dérivée première.

L'obtention de la dérivée de $F(\lambda_o)$ à l'aide d'un système comme celui que nous venons de décrire donne une précision bien supérieure à celle obtenue par exemple par dérivation numérique sur une courbe: ceci vient du caractère différentiel de la mesure, comme nous l'avons vu au paragraphe (V, 1). Ce système permet en outre l'utilisation de composantes (sources, alimentations ...) n'ayant qu'une stabilisation moyenne dans le temps (10^{-2} par exemple), qui n'affectera que peu le résultat final. Cependant le signal fourni par un tube P.M. s'accompagne toujours d'un bruit "blanc" important qui est, dans bien des cas, supérieur à l'intensité des signaux périodiques à analyser. Il est donc nécessaire d'utiliser, pour la

mesure de ceux-ci, un amplificateur à très faible bande passante. Les amplificateurs à détection synchrone sont le plus couramment utilisés[5].

Une variante du système ci-dessus peut également être utilisée: elle consite à analyser le spectre à l'aide de deux fentes et de deux tubes P.M. qui donnent les quantités $F(\lambda_o)$ et $F(\lambda_1)$. Si λ_o et λ_1 sont voisines, on peut écrire :

$$F(\lambda_o) - F(\lambda_1) \simeq (\lambda_o - \lambda_1)\left(\frac{dF}{d\lambda}\right)_{\lambda_o} \qquad (V, 7)$$

On effectue la mesure de la quantité $F(\lambda_o) - F(\lambda_1)$ à l'aide d'un amplificateur différentiel. On a ici les avantages d'une mesure différentielle, mais il n'est possible d'obtenir que la dérivée première. En pratique, une telle méthode n'est guère utilisable pour une analyse spectrale directe, car elle nécessite deux détecteurs parfaitement identiques. En revanche, pour l'étude de plaques photographiques (densitométrage différentiel), on n'est pas préoccupé par la réponse spectrale des détecteurs et l'on peut travailler avec des niveaux lumineux importants donnant un bruit "blanc" négligeable au niveau des détecteurs. L'utilisation de détecteurs solides, au germanium ou au silicium, présentant une linéarité parfaite dans un large domaine, permet de réaliser aisément un densitomètre différentiel.

V, 2, 3 - Applications à l'étude de l'absorption

Quand on étudie l'absorption d'un solide en fonction de la longueur d'onde, on envoie sur celui-ci une quantité de lumière $I_o(\lambda)$ et l'on recueille sur le détecteur photoélectrique la lumière transmise $I_t(\lambda)$.

Soit $K(\lambda)$ le coefficient d'absorption du solide et e son épaisseur. On a la relation bien connue :

$$I_t(\lambda) = I_o(\lambda) \exp\left[-K(\lambda).e\right] \qquad (V, 8)$$

La modulation de longueur d'onde permet en outre de mesurer la quantité :

$$\frac{d}{d\lambda} I_t(\lambda) = \exp\left(-K(\lambda)e\right) \left\{ \frac{d}{d\lambda} I_o(\lambda) - I_o\, e \frac{d}{d\lambda} K(\lambda) \right\} \qquad (V,\ 9)$$

[illegible] $K(\lambda)$ et $\frac{d}{d\lambda} K(\lambda)$ qui sont calculées à partir des relations (V, 8) et (V, 9)

$$e.K(\lambda) = -\log \frac{I_t(\lambda)}{I_o(\lambda)}$$

$$e \frac{d}{d\lambda} K(\lambda) = -\left[\frac{d}{d\lambda} I_t(\lambda) \Big/ I_t(\lambda)\right] + \left[\frac{d}{d\lambda} I_o(\lambda) \Big/ I_o(\lambda)\right] \qquad (V,\ 10)$$

Quatre quantités doivent alors être mesurées pour calculer $K(\lambda)$ et sa dérivée. Celles-ci peuvent être obtenues en temps différés :

dans un premier temps on mesure $I_o(\lambda)$ et $\frac{d}{d\lambda} I_o(\lambda)$, et

dans un deuxième temps on mesure $I_t(\lambda)$ et $\frac{d}{d\lambda} I_t(\lambda)$.

[illegible] lampes à arc). [illegible] l'ensemble des mesures, à l'aide d'un appareil dispersif à double voie par exemple (5). Dans ce cas, la réalisation du montage expérimental est particulièrement délicate.

Dans les expériences que nous [illegible] atteint une précision satis[illegible] structures [illegible] certaines expériences ont été [illegible] de tungstène, qui donne un [illegible]

En spectroscopie de modulation, comme en spectroscopie classique, on se préoccupe [illegible] d'appareil (bandes-passantes). Dans la présente méthode, on a deux impératifs :

la bande passante de l'appareil doit être faible, si l'on veut une résolution satisfaisante, et l'amplitude de la modulation doit être également faible, si l'on veut être sûr de la validité des développements (V, 6) et (V, 7) mais suffisamment grande afin que le signal "dérivé" soit important. La solution de compromis la plus satisfaisante consiste à égaler l'amplitude de la modulation à la bande passante de l'appareil[1,6]. Dans le cas du système à deux fentes parallèles, ceci équivaut à utiliser deux fentes jointives.

V, 3 - MODULATION DE LA POLARISATION

V, 3, 1 - Avantages

Supposons que l'on détermine séparément l'absorption d'un solide en lumière polarisée respectivement parallèle et perpendiculaire à une direction de référence et désignons par $I_{t\parallel}$ et $I_{t\perp}$ les quantités de lumière transmise dans les deux cas et par $K_{\parallel}$ et $K_{\perp}$ les coefficients d'absorption correspondants. Imaginons deux cas simples :

i) il existe dans le spectre une raie faible mais totalement polarisée, suivant la direction de référence. L'absorption de la raie est déterminée à partir des quantités $I_{t\parallel}$ et $I_{t\perp}$ qui sont voisines : une méthode différentielle offre donc des avantages certains. Elle permettra de détecter de très faibles absorptions polarisées $|K(\lambda)e = 10^{-4}$ p.ex.|

ii) il existe un doublet de raies intenses et polarisées respectivement parallèle et perpendiculaire à une direction de référence. Désignons par $K(\lambda)$ et $K(\lambda + \Delta\lambda)$ les coefficients d'absorption de ces deux raies séparées de la quantité $\Delta\lambda$. La modulation de la polarisation (M.P.) nous permet d'atteindre, dans ce cas, la quantité :

$$K(\lambda + \Delta\lambda) - K(\lambda)$$

Si nous supposons que $\Delta\lambda$ est faible par rapport à la largeur des raies on développera :

$$K(\lambda + \Delta\lambda) - K(\lambda) = \frac{d}{d\lambda} K(\lambda) \qquad (V, 11)$$

On obtient donc un signal proportionnel à la dérivée de l'une des raies et à la séparation $\Delta\lambda$ des raies. La résolution du doublet est donc liée à la sensibilité du montage et non plus à sa bande passante. Cette dernière devra être adaptée à la largeur de la raie étudiée, et non à la quantité $\Delta\lambda$.

La résolution du doublet de manière classique exige au contraire, une séparation $\Delta\lambda$ comparable à la largeur de chacune des raies et une bande passante de l'ordre de $\Delta\lambda$.

En pratique, l'utilisation de la M.P. peut permettre des résolutions de doublet dont la séparation est de 10^{+2} à 10^{+3} fois plus faible que la largeur des composantes du doublet.

La résolution de structures plus complexes offre les mêmes avantages. On vérifie aisément, par exemple, qu'un triplet Zeeman normal conduit à un signal proportionnel à la dérivée seconde par rapport à la longueur d'onde d'une des composantes.

V, 3, 2 - Méthodes de mesure

La méthode de mesure est particulièrement simple dans son principe : on supposera que l'on éclaire l'échantillon avec de la lumière naturelle ne présentant aucune polarisation. En analysant la lumière transmise par un échantillon pour une longueur d'onde λ_o et en lumière polarisée, on obtient les relations :

$$I_{t\parallel} = I_o \exp(-eK_{\parallel})$$

$$I_{t\perp} = I_o \exp(-eK_{\perp}) \qquad (V, 12)$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon.

Si l'on fait tourner le plan de polarisation à la fréquence f, il est alors aisé de montrer que le signal délivré par le détecteur se compose d'une partie continue :

$$I = \frac{1}{2}(I_{t\parallel} + I_{t\perp}) \qquad (V, 13)$$

et d'une partie alternative de fréquence 2f et d'amplitude totale

$$\Delta I = (I_{t||} - I_{t\perp}) \qquad (V, 14)$$

L'analyse du signal à l'aide d'un amplificateur synchrone permet d'obtenir ΔI avec son signe.

Considérons le cas évoqué plus haut, d'une raie totalement polarisée, ayant un coefficient d'absorption $K_1(\lambda)$, se détachant sur un fond continu non polarisé, $K_o(\lambda)$. On peut écrire :

$$K_{||}(\lambda) = K_o(\lambda) + K_1(\lambda)$$

$$K_{\perp}(\lambda) = K_o(\lambda) \qquad (V, 15)$$

A l'aide des définitions (V, 12) et (V, 14) il est possible d'établir la relation :

$$-\frac{\Delta I}{I_{t\perp}} = 1 - e^{-K_1(\lambda)e} \qquad (V, 16)$$

à partir de laquelle on détermine aisément $K_1(\lambda)$. Dans le cas où $K_1(\lambda)e$ est très inférieur à 1 on peut poser :

$$I_{t\perp} - I_{t||} = \Delta I$$

$$e^{-K_1(\lambda)e} \simeq 1 - K_1(\lambda)e \qquad (V, 17)$$

d'où la relation :

$$K_1(\lambda)e = -\frac{\Delta I}{I}$$

Il est possible d'obtenir en technique de modulation des quantités $\Delta I/I$ de l'ordre de 10^{-3}, avec une précision de 10^{-2} par exemple. Ceci peut être obtenu à l'aide de composantes du montage dont la stabilisation dans le temps est de l'ordre de 10^{-2}. Pour obtenir un résultat identique par des mesures séparées de $I_{t\perp}$ et $I_{t||}$,

il serait nécessaire de stabiliser l'ensemble de mesure à 10^{-5} près, pour une durée de mesure deux fois plus longue.

Revenant à l'expression (V, 17), on voit qu'il est nécessaire si $K_{\perp}(\lambda)e$ n'est pas très petit, d'effectuer deux mesures successives : celle de ΔI et celle de $I_{t\perp}$. Cette dernière mesure pourra s'effectuer, par exemple, de façon classique en lumière polarisée.

Dans le cas le plus général, on s'intéresse à des spectres dont les absorptions $K_{||}$ et $K_{\perp}$ diffèrent très peu (dans le cas contraire, une méthode différentielle ne s'impose pas). Il est alors aisé d'établir la relation :

$$(K_{||} - K_{\perp})e = -\frac{\Delta I}{I} \qquad (V, 18)$$

V, 4 - CONCLUSION

Nous avons analysé les avantages de deux méthodes de mesure que nous utilisons.

La méthode de modulation de la polarisation est particulièrement bien adaptée à l'étude de la raie n = 1 que nous décrirons par la suite : il est en effet nécessaire, pour une analyse fine de son profil, de faire une étude dans un domaine de longueur d'onde le plus large possible. Ceci suppose que l'on mesure de très faibles absorptions, dans les pieds de la raie. Dans la partie centrale de la raie, la méthode utilisée ne s'impose pas, mais donne des résultats comparables à ceux réalisés par une méthode classique. Seul cependant le caractère quadrupolaire de la raie, donnant une anisotropie de l'absorption permet l'utilisation d'une méthode aussi avantageuse que celle que nous employons.

Pour les études magnéto-optiques, la méthode de modulation de la polarisation semble la mieux adaptée, et a déjà fréquemment été utilisée[8,7], surtout dans la disposition de Faraday (lumière polarisée circulairement). Elle doit permettre la résolution de faibles décompositions. Cependant, le désavantage de cette méthode vient de l'interprétation délicate du signal quand on est en présence

de spectres compliqués, s'éloignant des schémas de la physique atomique. Les mêmes problèmes existent d'ailleurs pour la majorité des méthodes de modulation (Electro-Absorption par exemple[9]).

L'interprétation des signaux obtenus en modulant la longueur d'onde est généralement assez aisée. Comme la méthode a en outre des avantages intrinsèques considérables, elle apporte de précieux compléments à toute autre méthode de modulation.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

1) M. CARDONA, Modulation spectroscopy - Ac.Press (1969)

2) M. GROSMANN et J.G. GIES, à paraître

3) J.B. GRUN, Thèse d'Etat - Revue d'Optique (1962)

S. NIKITINE, J.B. GRUN et M. SIESKIND, J.Phys.Chem.Sol. 17, 293 (1961)

4) A. DAUNOIS, J.C. MERLE, J.L. DEISS et S. NIKITINE, Phys.St.Sol. (b) 50, 691 (1972)

5) K.L. SHAKLEE et J.E. ROWE, Appl.Optics, 9, 627 (1970)

6) F.R. STAUFFER et H. SAKAI, Appl.Optics, 7, 61 (1968)

7) J. MARGERIE - Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air, N.T.N°155 (Août 1966)

8) M. BILLARDON, J.C. RIVOAL et J. BADOZ, Rev.Phys.Appl., 4, 353 (1969)

9) J.L. DEISS, Thèse d'Etat - Strasbourg (1970)

CHAPITRE VI

MONTAGE EXPERIMENTAL : POSSIBILITES SPECTROSCOPIQUES

VI, 1 - ENSEMBLE DE MESURE

L'ensemble des mesures réalisées pour ce travail a été effectué en utilisant un spectrographe Bausch et Lomb de 2 m de focale et ouvert à f/16, qui constitue la base de tous les montages. L'utilisation polyvalente de cet appareil nous impose de n'y apporter que des modifications superficielles.

La détection habituelle sur cet appareil se fait à l'aide de plaques photographiques placées dans son plan focal. La dispersion est de 2 Å/mm ou 4 Å/mm, avec les réseaux que nous possédons (dimensions : 102 x 128 mm, nombre de traits au mm : 2400 et 1200). En plaçant dans le plan focal du spectrographe une fente suivie d'un détecteur photoélectrique (P.M.), qui peuvent se translater ensemble, il est possible d'analyser un spectre en fonction de la longueur d'onde. La réalisation mécanique de ce dispositif doit être soignée, mais ne présente pas de difficultés majeures. Cependant, la résolution obtenue (avec des fentes de 10 µm) est inférieure à la résolution théorique de l'appareil d'un facteur de deux environ. Ceci provient d'une légère courbure de l'image de la fente d'entrée du spectrographe, qui se forme dans le plan focal. De plus, il est toujours délicat d'ajuster l'orientation de la fente mobile. Dans nos conditions habituelles de travail, nous utilisons des fentes de 100 µm et la bande passante expérimentale est de 0,20 Å ou 0,40 Å suivant le réseau utilisé. Pour l'étude de la raie n = 1, la bande passante est de 0,15 Å.

La course totale de l'ensemble fente - P.M. est de 20 cm env. ceci permet d'analyser continuellement un intervalle de 400 ou 800Å.

L'ensemble de mesure réalisé est schématisé sur la figure (VI, 1). Il se compose d'une source lumineuse à décharge S (type XBO 900W) et de diverses lentilles L servant aux focalisations. Un monochromateur M faiblement dispersif est placé avant l'échantillon. Son rôle est double :

- limiter l'énergie lumineuse tombant sur l'échantillon, afin de ne pas échauffer celui-ci;

- limiter le taux de lumière parasite dans le spectrographe principal.

Pour les études magnéto-optiques, le monochromateur est remplacé par un filtre passe-bande.

L'échantillon E est placé dans un cryostat, décrit au chapitre VII. Ce dernier est éventuellement placé dans l'entrefer d'un électro-aimant : le champ magnétique est alors perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière.

Suivant le type de détection, on utilisera :

i) une plaque photographique, qui sera densitométrée par la suite à l'aide du densitomètre différentiel décrit au paragraphe VI, 4;

ii) l'ensemble fente - P.M. mobile : dans ce cas, on réalise une modulation soit de la longueur d'onde, soit de la polarisation, et le tube P.M. délivre un signal continu I et un signal alternatif ΔI, qui sont analysés séparément.

Le passage d'un mode de détection à l'autre, se fait instantanément, et dans la majorité des expériences nous alternons le type de mesures. Nous décrivons dans la suite chaque type de mesure possible à partir de l'ensemble de base décrit ci-dessus.

VI, 2 - MODULATION DE LA POLARISATION

Le principe de la mesure a été exposé au chapitre V. On trouve de nombreux exemples de réalisation d'appareillage de mesure dans la littérature[1,2], mais le plus fréquemment dans la géométrie de

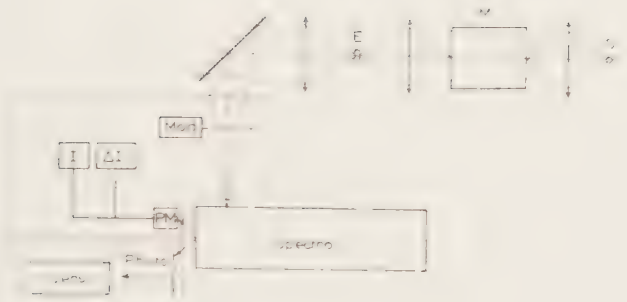


FIGURE VI.1.

Ensemble de mesure utilisé, suivant le cas :

i) avec un détecteur photoélectrique P.M. et un modulateur (longueur d'onde ou polarisation).

ii) avec une détection photographique ; l'échantillon peut être placé dans l'entrefer d'un électroaimant ou dans une bobine produisant un champ magnétique transitoire. Le champ magnétique est toujours dirigé perpendiculairement à la lumière (géométrie de Voigt).

Faraday (la lumière se propageant parallèlement au champ magnétique), la modulation consistant à passer séquentiellement de la lumière circulaire gauche à la lumière circulaire droite. Nous avons préféré la géométrie de Voigt avec modulation de la lumière polarisée rectilignement pour plusieurs raisons :

i) elle est plus facile à réaliser, en présence de champs magnétiques

ii) elle est la seule utilisable pour l'étude de la raie n = 1 (à champ magnétique nul)

iii) il ne nous aurait pas été possible, avec les moyens dont nous disposons, d'obtenir des champs magnétiques importants dans la géométrie de Faraday. Or l'expérience nous a montré que les résultats obtenus à bas champ, surtout pour les monocristaux, sont difficilement exploitables, en raison de la présence, à champ nul, de signaux parasites, induits par une biréfringence accidentelle.

L'étude dans la géométrie de Faraday est à priori moins puissante, car elle ne donne que des résultats concernant les composantes σ. Elle doit généralement être complétée par une étude dans la géométrie de Voigt.

Le schéma du dispositif expérimental est donné sur la figure (VI, 2). Certains de ses éléments ont été décrits ci-dessus et le seul détail nouveau concerne la modulation. Celle-ci pourrait être en théorie obtenue à l'aide d'un polariseur tournant. Mais le spectrographe polarise partiellement la lumière et l'utilisation d'un polariseur tournant donnerait, en présence de lumière naturelle, un signal important (pouvant présenter une modulation d'intensité d'un taux allant jusqu'à 80%). Il est donc nécessaire que la polarisation de la lumière ne soit pas modulée au niveau du spectrographe.

Il est alors commode d'utiliser un polariseur fixe, placé devant le spectrographe et une lame demi-onde tournant à la fréquence f. Le système est équivalent à un polariseur, tournant à la fréquence 2f[3], et le signal alternatif est analysé à la fréquence 4f.

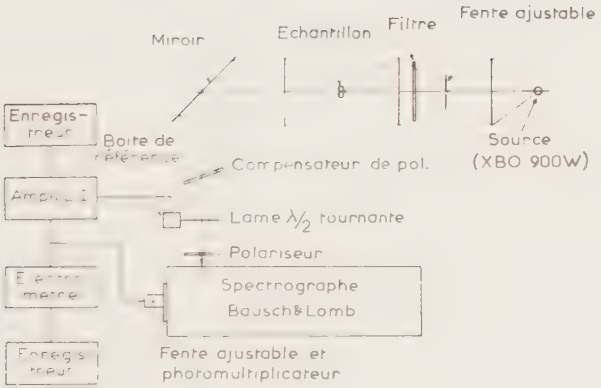


FIGURE VI,2.

Schéma du montage utilisé en modulation de polarisation.

Un chopper est associé à la lame demi-onde et permet d'obtenir un signal, à la fréquence 4f, qui est envoyé sur la voie référence de l'amplificateur synchrone (L.I.).

Le signal alternatif ΔI, proportionnel à la quantité $I_{t\parallel}-I_{t\perp}$ définie au chapitre V, est également recueilli par l'amplificateur synchrone. Au niveau de celui-ci, la phase dépend du choix d'une direction de référence. Cette direction peut être, soit la direction du champ, (polarisation Π), soit la direction d'un axe cristallin défini (dans le cas des monocristaux).

Supposons que l'on choisisse la direction du champ magnétique comme référence, et plaçons un polariseur orienté parallèlement au champ (Π) devant la lame demi-onde tournante. La lumière, au niveau du spectrographe, est alors totalement modulée et l'on détecte sur le L.I. un signal intense. On règlera alors la phase afin d'avoir un signal maximum et positif (le signal et la référence sont alors en phase). Par la suite, si l'absorption d'un échantillon est plus forte en Π qu'en σ, nous obtiendrons un signal en opposition de phase avec la référence (absence de lumière en Π), donc négatif. Une absorption plus forte en σ qu'en Π donne au contraire un signal positif.

Remarquons que la lumière analysée en l'absence d'échantillon présente toujours un faible taux de polarisation, dû aux différentes composantes du montage. Pour éliminer cette polarisation partielle, on place dans le faisceau lumineux une (ou deux) lames de verre dont on incline plus ou moins la normale par rapport au faisceau lumineux. On sait que le pouvoir réflecteur d'une lame varie avec la direction de la polarisation de la lumière. Il en est donc forcément de même pour le facteur de transmission, et le faisceau avant et après la lame ne présente pas le même taux de polarisation. Un choix correct de l'inclinaison (avec deux degrés de liberté) permet de ramener le signal à une valeur nulle au niveau du L.I. (en pratique on joue sur les deux degrés de liberté du miroir pour annuler successivement le signal en phase puis en quadrature de phase).

La lame demi-onde utilisée est fabriquée par la Société Polaroïd . Elle n'est parfaitement définie que pour une longueur d'onde donnée, mais a pu être utilisée dans le jaune et le rouge sans problèmes particuliers. En analysant de la lumière polarisée avec le système composé du polariseur et de la demi-onde, on n'arrive jamais à extinction totale : quand le polariseur et l'"analyseur" sont croisés, on obtient environ dix fois moins de lumière que dans le cas où ils sont parallèles. Le taux de modulation est donc de 90% environ. Il varie légèrement en fonction de la longueur d'onde.

De même, la compensation de la polarisation "parasite" introduite par les divers éléments du montage, n'est parfaite qu'à une longueur d'onde donnée. Il en résulte que les signaux sont affectés d'une légère dérive qui peut généralement être négligée, les domaines de longueur d'onde étudiés étant restreints.

Précisons encore que la lame est montée sur un roulement à bille et est entraînée par un moteur synchrone. Sa fréquence de rotation est de 45 Hz, et la détection s'effectue à 180 Hz.

Des méthodes de modulation plus élaborées, basées sur la biréfringence induite mécaniquement ou électriquement, dans certains composés solides, sont couramment utilisées[1,2]. Elles offrent l'avantage essentiel de travailler à plus haute fréquence, ce qui permet d'augmenter la précision, ou de réduire le temps de mesure. Pour les expériences que nous avons effectuées, le présent montage s'est montré satisfaisant. Pour les études magnéto-optiques, nous avons été davantage limités par la qualité des échantillons (signaux "parasites") que par le pouvoir de détection. Dans nos conditions habituelles de travail, la bande passante est de 0,2 ou 0,4 Å, et le temps d'intégration du L.I. de 1 à 3 secondes. Des rapports $\frac{\Delta I}{I}$ de l'ordre de 10^{-3} sont alors aisément détectés.

Pour l'étude de la raie n = 1 en fonction de la température, le filtre et la fente ajustables de la figure (VI, 2) sont remplacés par un monochromateur, dont la bande passante est de 40 Å env. Le domaine spectral à analyser étant très restreint (10 Å env.),

des constantes de temps de 3 et 10 secondes ont pu être utilisées. Deux passages sont nécessaires. Dans le premier, on utilise le montage tel que le représente la figure VI, 2 et l'on enregistre la quantité $\Delta I = I_{t\parallel} - I_{t\perp}$. Dans le second, on place un polariseur convenablement orienté et d'absorption connue, au niveau de l'échantillon. On recueille alors sur le L.I. un signal proportionnel à la quantité $I_{t\perp}$, nécessaire pour le calcul du coefficient d'absorption (formule V, 16).

VI, 3 - MODULATION DE LA LONGUEUR D'ONDE

Pour moduler la longueur d'onde, il est nécessaire d'introduire dans le système dispersif une lame vibrante[4] ou tournante[5] au niveau de l'une des fentes d'entrée ou de sortie d'un monochromateur, afin de provoquer de légères déviations du faisceau lumineux. Il est également parfois possible, comme dans notre cas, de faire osciller la fente de sortie autour d'une position centrale. C'est apparemment la solution la plus simple.

Dans notre cas, nous n'avons pas voulu introduire la modulation au niveau de la fente d'entrée : celle-ci est peu accessible (vue de l'intérieur du spectrographe) et il serait délicat de construire un système facilement escamotable, permettant une transformation rapide du spectrographe. D'autre part, la fente de sortie est mobile, comme nous l'avons signalé.

Le système de modulation placé à ce niveau doit donc être particulièrement léger et peu encombrant. Il ne doit pas non plus transmettre de vibrations au détecteur. Nous avons opté pour la solution d'une pseudo-fente mobile qui est, à notre connaissance originale.

On sait qu'une fente vibrant à la fréquence f dans le plan focal du spectrographe, autour de la position centrale λ_o et avec l'amplitude $2\Delta\lambda$ permet de détecter un signal :

$$I_t(\lambda_o + \Delta\lambda \sin \omega t)$$

comme nous l'avons vu au chapitre V.

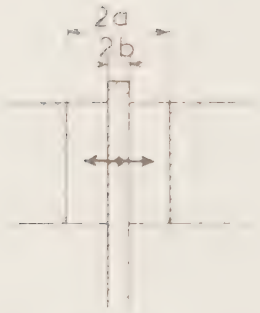


FIGURE VI,3.

Système composé d'une fente fixe, de largeur 2a et d'un cache mobile, de largeur 2b.

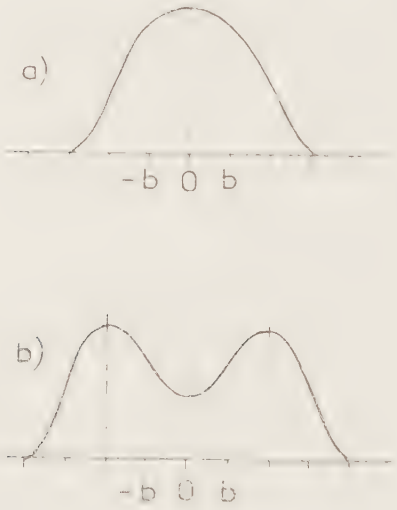


FIGURE VI,4.

Bandes passantes vues par le signal continu I dans le cas d'une modulation de la longueur d'onde obtenue
- a) avec une fente de largeur 2b, animée d'un mouvement sinusoïdal d'amplitude totale 2b
- b) avec une fente fixe de largeur 4b et un cache de largeur 2b animé d'un mouvement sinusoïdal d'amplitude totale 2b.

Remplaçons cette fente mobile par une fente fixe de largeur 2a et par un masque de largeur 2b, représenté sur la figure (VI, 3) et vibrant à la fréquence f, avec l'amplitude de $2\Delta\lambda$. Le signal détecté par la P.M. derrière l'ensemble ci-dessus se compose :

- d'une partie constante, définie en l'absence du cache et que l'on peut écrire :

$$I_a = \int_{\lambda - a}^{\lambda_o + a} I_t(\lambda)\, d\lambda$$

- d'une partie dépendant du temps, en présence du cache, que l'on peut écrire :

$$I_t(\lambda_o + \Delta\lambda \sin \omega t)$$

Le signal total est de :

$$I_a - I_t$$

Avec ce système nous recueillons au niveau du tube P.M. un signal dépendant du temps en tout point semblable (au signe près) à celui que l'on obtient avec une fente de largeur 2b, et animée du même mouvement que le cache.

Afin d'avoir à la fois une bonne résolution et un signal modulé important, on choisit la largeur 2b égale à la largeur de l'image de la fente d'entrée (dans notre cas cette image a les mêmes dimensions que la fente elle-même). L'amplitude $2\Delta\lambda$ est choisie égale à la largeur de la fente, d'après les conclusions du paragraphe (V, 2, 3). Afin de ne pas recueillir sur le tube P.M. un signal constant trop important (qui apporte un bruit inutile), il est nécessaire de réduire la largeur 2a au minimum. On opère donc dans les conditions :

$$\Delta\lambda = b$$

$$a \simeq 2b$$

Dans ce cas, le système est complètement équivalent à une fente

mobile en ce qui concerne l'intensité du signal modulé et le rapport signal sur bruit. Mais les signaux continus diffèrent suivant la méthode : les bandes passantes effectives, vues par le signal continu ont une forme approximative représentée sur la figure (VI, 4). Le système à fente mobile présente une meilleure résolution au niveau du signal continu.

La réalisation du système est particulièrement simple : la fente fixe est la fente habituelle dont la largeur est continûment variable. Le cache est constitué par un fil métallique, situé légèrement devant le plan des fentes (environ 2 mm). Etant donné l'importance de la distance focale de l'appareil (2 m), l'erreur introduite en ne plaçant pas le cache dans le plan des fentes est négligeable.

La vibration du fil est produite par le dispositif représenté sur la figure VI, 5 : le fil F est collé sur un bimorphe B. Celui-ci est maintenu à l'une de ses extrémités à l'aide de deux pièces métalliques qui jouent le rôle d'électrodes. En appliquant sur celles-ci un signal alternatif on produit un mouvement oscillatoire du bimorphe qui se transmet au fil. Il existe deux fréquences de résonance : l'une correspond au bimorphe et l'autre au fil. Nous travaillons sur la résonance du bimorphe, et en choisissant convenablement les longueurs respectives du bimorphe et du fil, ce dernier peut osciller sans déformation . Le facteur Q de la résonance étant élevé, il est dangereux de guider le bimorphe à l'aide d'un générateur de tension extérieur, les glissements de fréquence de ce dernier pouvant entraîner d'appréciables modifications de l'amplitude de l'oscillation. Le système a donc été monté en auto-oscillateur : un petit aimant A est placé sur le bimorphe, et induit un signal alternatif dans un électro-aimant E.A.. Ce signal est déphasé, puis amplifié à saturation par l'amplificateur A. L'amplitude du signal injecté sur les électrodes du bimorphe est réglée au moyen d'un rhéostat R. Une fois lancé, le mouvement garde une amplitude constante. Sa fréquence est de 200 Hz environ. L'ensemble électrique est réalisé avec quelques transistors seulement,

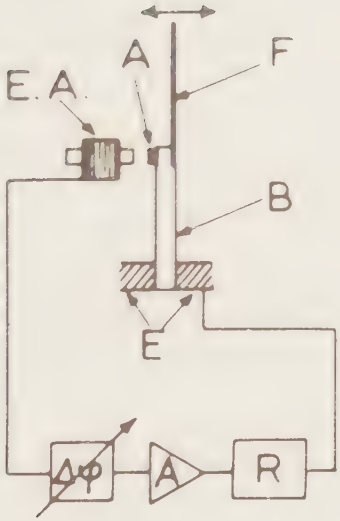


FIGURE VI,2.

Dispositif permettant de faire vibrer le fil F servant de cache dans le système représenté sur la figure VI,3.

et ne nécessite qu'une très faible puissance.

Le système oscillant est de faible poids (quelques grammes) et de très faible encombrement. La limite la plus importante que nous ayons rencontrée vient du diamètre du fil utilisé : celui-ci ne peut être inférieur à 200 µm. Avec un fil de ce diamètre on obtient une bande passante et une amplitude de modulation de 0,4 Å en utilisant le réseau le plus dispersif au premier ordre. Ces quantités sont relativement faibles, comparées à celles couramment reportées dans la littérature, mais toute la puissance du spectrographe n'est pas utilisée.

Les réglages de la position du fil par rapport à la fente et de l'amplitude de son mouvement sont contrôlés à l'aide d'un microscope faiblement grossissant, l'éclairage se faisant au moyen d'un stroboscope.

Le système décrit ci-dessus est en fait un système de deux fentes de largeur variable. On peut se demander, comme l'a suggéré S. Nikitine, s'il n'y a pas de franges d'interférences (Franges de Young). Ceci semble exclu, car les deux fentes sont toujours éclairées avec de la lumière de longueur d'onde différente. Les observations de visu et l'analyse de raies d'émission et d'absorption bien connues, n'ont révélé aucune anomalie.

Les spectres que nous avons analysés au moyen du système que nous décrivons, ont été étudiés avec des bandes passantes et une amplitude de modulation variant de 0,4 à 1,2 Å, et des temps d'intégration, au niveau du L.I. de 1 à 3 secondes. Des rapports $\Delta I/I$ de l'ordre de 10^{-3} sont enregistrés dans de bonnes conditions.

VI, 4 - DENSITOMETRE DIFFERENTIEL

VI, 4, 1 - Utilité

Pour les expériences magnéto-optiques que nous avons réalisées nous avons utilisé la méthode de la modulation de la polarisation. Certains résultats étant ambigüs, il s'est avéré indispensable de

faire des mesures complémentaires, à haute résolution et avec une bonne sensibilité. Les mesures en modulation de la longueur d'onde fournissent ces compléments. Cependant, nous tenions à effectuer l'ensemble des mesures dans les mêmes conditions. Il aurait alors fallu enregistrer successivement, en présence d'un champ magnétique donné :

- le spectre en [illegible].

- les spectres en modulation de longueur d'onde dans les polarisations π et σ.

L'ensemble de ces mesures nécessite deux heures pour l'étude de la série jaune. De plus, la méthode de modulation de longueur d'onde décrite ci-dessus n'a pas toujours une résolution suffisante.

Nous avons donc préféré utiliser une méthode de détection photographique, qui raccourcit considérablement les temps de mesure. Son principal défaut est de ne donner que des renseignements qualitatifs sur l'intensité des raies d'absorption. Mais la précision obtenue sur la position des raies est meilleure qu'avec un procédé spectrophotoélectrique.

VI, 4, 2 - Réalisation *

Les spectres enregistrés sur plaque ont été analysés à l'aide d'un densitomètre différentiel. On connaît le principe d'un densitomètre normal : l'image d'une fente éclairée est projetée sur le film à analyser et la lumière transmise par ce dernier est analysée à l'aide d'un détecteur. Un système mécanique permet de translater ce film de façon continue. L'enregistrement du signal fourni par le détecteur donne la densité optique du film en fonction de la longueur d'onde, et représente approximativement le spectre d'absorption.

* Nous remerçions MM. C. Wecker, P.L. Wendel et C. Noguet qui nous ont aidé à réaliser le densitomètre décrit ci-dessus.

On peut réaliser un densitomètre différentiel à partir de deux fentes F_1 et F_2 projetées sur le film et donnant naissance à deux faisceaux lumineux analysés séparément, au moyen de deux détecteurs D_1 et D_2. Le schéma d'un tel système de mesure est représenté sur la figure VI, 6. Les deux fentes F_1 et F_2 sont obtenues à l'aide d'un prisme de Wollaston[6], qui sépare un faisceau de lumière parallèle et naturelle, en deux faisceaux légèrement divergents et polarisés à 90° l'un de l'autre. Le choix des distances focales des lentilles et de l'orientation du prisme de Wollaston permet d'obtenir l'écartement désiré entre les fentes F_1 et F_2. Après le film, les faisceaux lumineux sont séparés au moyen d'un dispositif convenable M. Deux polariseurs P_1 et P_2 convenablement orientés permettent de focaliser les images respectives de F_1 et F_2 sur les détecteurs D_1 et D_2 , qui donnent des courants I_1 et I_2. La mesure de $I_1 - I_2$ fournit le spectre différentiel.

Dans la pratique, cette mesure s'effectue en courant alternatif et on utilise un modulateur (Mod), travaillant à 800 Hz. La source lumineuse est une lampe à ruban de tungstène, d'un type couramment employé pour les projections de film d'amateurs, et d'une puissance de 40 W. Un filtre passe-bande (P.B.) ne laisse passer que la partie rouge du spectre : dans cette région, les polariseurs courants (polaroïd) sont efficaces, et le rendement des détecteurs est important.

La fente F est réglable à la fois en largeur et en hauteur. Elle peut tourner dans son propre plan. Le reste du montage est basé sur un microscope binoculaire Zeiss : la platine porte-objet reçoit le film à analyser, et l'optique permet de séparer et de focaliser les faisceaux sur les détecteurs D_1 et D_2 , montés directement sur les oculaires. Les polariseurs P_1 et P_2 sont introduits au niveau des oculaires.

Les détecteurs étant amovibles, le microscope peut être rendu à son utilisation normale en quelques secondes. De même, les réglages au niveau du film (focalisation et largeur des fentes F_1-F_2

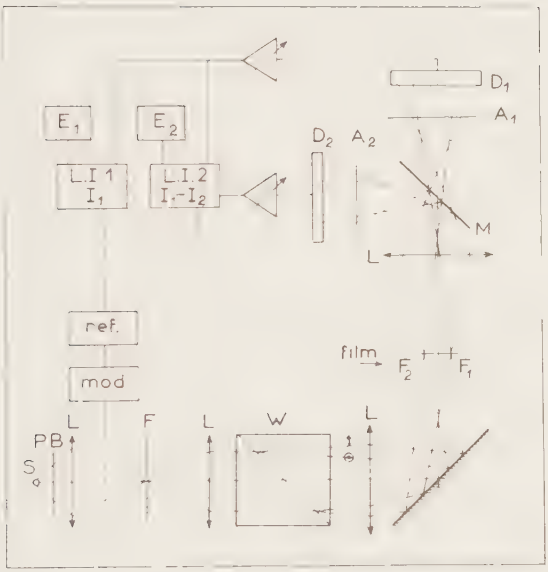


FIGURE VI.6.

Schéma du densitomètre différentiel.

et orientation relative de ces fentes par rapport aux raies de référence existant sur le film) se font au moyen d'une observation normale à travers le microscope. Pour le densitomètrage, l'objectif et les oculaires ont des grossissements respectifs de 2,5 et 10 et le champ est de 5 mm. La résolution est de 5 µm.

Le mouvement du film est assuré par l'intermédiaire de la platine du microscope, qui est translatée à l'aide d'une vis micrométrique, entraînée par un moteur synchrone. Les pièces d'origine du microscope ont été conservées. A notre étonnement, ce système mécanique s'est montré fiable. A titre d'exemple, deux raies d'émission utilisées comme références et distantes de 40 Å environ donnent, une fois enregistrées, des signaux séparés de 360 mm et reproductibles à ± 0,5 mm. Ceci nous permet d'atteindre, dans nos conditions habituelles de travail, une précision théorique de ± 0,05 Å. Les erreurs de pointé (appréciation du maximum d'absorption d'une raie) sont de 0,10 Å au mieux, et constituent généralement les erreurs les plus importantes.

La partie électrique est constituée par les détecteurs D_1 et D_2 , deux photodiodes au silicium avec anneau de garde, du type SGD - 100 EG et G, suivis de deux préamplificateurs à gain variable. Ceux-ci permettent de corriger les différences de sensibilité des deux détecteurs. Ce réglage est effectué une fois pour toute en égalant les signaux I_1 et I_2 en l'absence de film. La réponse des photodiodes est parfaitement linéaire pour un domaine de sept décades de puissance lumineuse incidente.

La quantité $I_1 - I_2$ est ensuite mesurée à l'aide d'un amplificateur synchrone muni d'une entrée différentielle. Un second amplificateur synchrone permet de mesurer I_1 , par exemple, afin d'obtenir le spectre normal. L'utilisation d'amplificateurs H.F. simples serait ici suffisante, mais nous avons préféré réemployer les appareils de mesure en notre possession. Les spectres normaux et différentiels sont enregistrés sur un enregistreur Servotrace à deux voies.

L'utilisation de cet appareil est aussi simple que celle des

appareils commerciaux courants. La mise au point et les réglages sont aisés et précis, grâce à l'utilisation de l'optique du microscope. Le champ et la résolution sont comparables aux valeurs habituellement rencontrées.

On pourrait, bien entendu, réaliser cet appareil à l'aide d'une fente vibrante. Il est cependant facile de montrer que ce système n'améliore pas la précision. Il a, par ailleurs, le désavantage de donner le spectre normal avec une bande passante plus forte que dans le cas étudié ici.

VI, 4, 3 - Performances

Il existe une différence essentielle entre la sensibilité de ce montage et la sensibilité des montages photoélectriques que nous avons décrits plus haut. Dans ces derniers, le signal alternatif est accompagné d'un bruit "blanc", qu'il faut éliminer. La précision de la mesure est directement liée à sa durée. Dans le cas de plaques photographiques, la notion du bruit "blanc" est remplacée par celle de grain et la notion temporelle par une notion spatiale. Cependant, l'on retrouve la nécessité de longs temps de mesure si l'on veut obtenir un enregistrement de bonne qualité, c'est à dire sur une plaque à grain fin.

Le densitométrage effectué par la suite, doit être capable d'extraire l'information contenue sur le film sans y apporter d'altérations. Ceci suppose une résolution, une stabilité des composantes électriques et un temps de mesure suffisants. Ces conditions étant remplies, la précision finale sera directement liée au grain de la plaque et à la surface de la fente projetée sur le film.

Dans le cas de mesures différentielles, on essaie de mettre en évidence des informations contenues sur le film et peu visibles sur le densitométrage normal. Ces informations ne peuvent bien entendu être obtenues que sur des plaques de bonne qualité. Nous avons utilisé pour cela des plaques ou des films 35 mm ayant une résolution théorique de l'ordre de 200 paires de lignes au mm, densitométrées avec des fentes de 0,1 x 5 mm. On remarque alors

que le densitométrage différentiel révèle un grand nombre de détails spectraux que l'on ne soupçonne pas sur les spectres normaux (figures VIII, 1 et 20). Ceci justifie, a posteriori, l'utilisation de la méthode de mesure (une justification a priori est difficile à établir). Il existe à présent, des plaques (dites holographiques) possédant un grain bien inférieur à celui des plaques que nous utilisons. Elles devraient permettre une nette amélioration de la sensibilité des mesures.

Il est à noter que dans le cas de spectres compliqués, les plaques photographiques réduisent considérablement la durée totale de mesure car elles enregistrent simultanément un nombre important d'informations, qui sont "lues" rapidement. Les procédés photo-électriques nécessitent, au contraire, un long temps de mesure pour chaque information (ou point de mesure) et ne comportent généralement qu'un détecteur. Le rendement quantique est, par ailleurs, sensiblement plus élevé dans le cas des plaques.

Le défaut majeur du procédé photographique vient de sa non linéarité. On sait en effet que la courbe de noircissement d'une plaque, en fonction de l'éclairement E n'est linéaire que pour un domaine restreint de E. Pour les faibles valeurs de E le noircissement varie très peu et le contraste est faible (sous exposition). Pour des valeurs trop élevées de l'éclairement, on observe une saturation du noircissement (sur-exposition) conduisant également à une perte de contraste. Un éclairement trop intense peut même conduire au phénomène bien connu de la solarisation.

Il est donc nécessaire de choisir les temps de pose avec soin, afin d'utiliser la partie linéaire de la courbe de noircissement. Cependant, dans les spectres contrastés, il est difficile d'obtenir toutes les informations désirées sur une plaque unique et dans de nombreux cas, il est nécessaire de réaliser plusieurs poses d'un même spectre. Dans le cas de la série jaune de la cuprite, deux enregistrements se sont avérés avantageux : l'un pour déterminer les structures dans les parties transparentes de l'échantillon ("pied" des raies principales), l'autre pour étudier le comportement

des raies fortement absorbantes.

Terminons en rappelant la simplicité de mise en oeuvre du densitomètre différentiel. Elle devrait permettre un usage plus répandu des mesures en modulation de longueur d'onde, avec tous les avantages qu'apporte la méthode.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

1) M. BILLARDON et J. BADOZ, C.R.Ac.Sc. 262, 1672 (1966)
" " 263, 139 (1966)

2) J.C. KEMP, J.Opt.Soc.Am., 59, 950 (1969)

3) G. BRUHAT, Optique - ed.Masson, Paris (1954)

4) A. PERREGAUX et G. ASCARELLI, Appl.Optics, 7, 2031 (1968)

5) K.L. SHAKLEE et J.F. ROWE, Appl.Optics, 9, 627 (1970)

A. GILGORE, P.J. STOLLER et H.M. KASPER, Phys.Rev., B4, 2463 (1971)

J.L. REGOLINI, S. LEWONCZUK, J. RINGEISSEN, S. NIKITINE et C. SCHWAB, Phys.Stat.Sol., b55, 193 (1973)

6) G. BRUHAT, Traité de Polarimétrie, ed. Revue d'Optique, Paris (1930)

CHAPITRE VII

MONTAGE EXPERIMENTAL :

Dispositifs de production du champ magnétique et dispositifs cryogéniques.

VII, 1 - PRODUCTION DU CHAMP MAGNETIQUE

Deux types de champs magnétiques sont utilisés.

VII, 1, 1 - Champ magnétique continu

Celui-ci est produit par un électro-aimant, tout à fait classique, qui produit un champ atteignant 33 kG au maximum, dans un entrefer de 12 mm, la puissance électrique étant alors de 1 Kw.

VII, 1, 2 - Champ magnétique pulsé

Nous avons réalisé, en collaboration avec MM M. Certier et C. Wecker, un dispositif de champ magnétique pulsé, largement décrit par ailleurs[1,2,3].

On sait que les champs atteints avec cette méthode sont intenses (plusieurs centaines de kilo-Gauss[4]) mais posent des problèmes de detection car les temps de mesures utiles sont très faibles.

Le principe de production est basé sur un circuit RLC (figure VII,1). Un banc de condensateur C est chargé à haute tension. On connecte alors les capacités avec une bobine de self-induction L et de résistance R. L'ensemble constitue, pour les valeurs habituellement choisies, un circuit oscillant et amorti. Le champ magnétique est proportionnel au courant traversant la bobine : sa variation en fonction du temps est représentée sur la figure (VII,2).

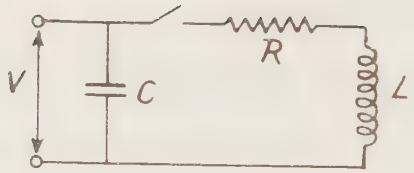


FIGURE VII,1.

Circuit R L C.

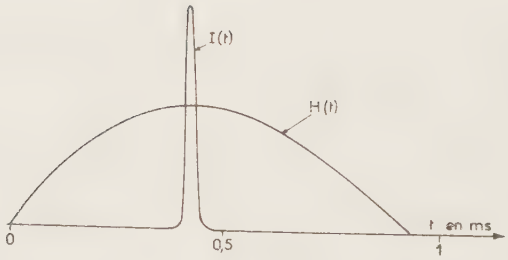


FIGURE VII,2.

Variations temporelles du champ magnétique H(t) et de la brillance du flash lumineux.

L'échantillon est placé dans la bobine et l'étude optique est réalisée avec le dispositif de la figure (VI,1) au moyen d'une detection photographiqué. La source de lumière utilisée est un flash déclenché lorsque le champ atteint son maximum (figure VII,2). La durée du flash doit être suffisamment courte pour que le champ magnétique puisse être considéré comme constant, pendant toute la durée de l'éclairement de l'échantillon.

La partie électrique du montage comprend essentiellement un banc de vingt condensateurs de 100 µF montés en parallèles, et chargés au maximum sous trois kV. L'énergie enmagasinée est alors de 9 kJ. Le dispositif de commutation électrique est réalisé à l'aide d'un ignitron. On n'utilise que la première demi-période de l'oscillation du système RLC. Les oscillations du système étant nocives, à la fois pour les condensateurs, l'ignitron et la bobine, celles-ci sont éliminées par un montage crow-bar[1]. La bobine est composée de deux parties identiques séparées, afin de permettre une étude optique perpendiculairement au champ magnétique (figure VII,3) Le conducteur est un fil de cuivre de forme circulaire ou rectangulaire d'une section de l'ordre de 4 mm^2. Les dimensions typiques de l'une des bobines sont (figure VII,3) :

rayon intérieur : a_1 = 6 mm

rayon extérieur : a_2 = 12 mm

longueur d'une demi-bobine : 2ℓ = 48 mm

nombre de tours total ≃ 140

distance entre demi-bobines : 5 mm

La self est alors de ≃ 50 µH, ce qui conduit à une pseudo-période de l'ordre de 2.10^{-3} sec.

Les détails de construction ont été décrits par M. Certier[2].

Le champ produit au centre optique O de la bobine, varie linéairement en fonction de la différence de potentiel V appliquée aux bornes des condensateurs. Cependant, cette loi n'est pas valable pour des valeurs importantes de la tension : les efforts mécaniques au niveau des conducteurs produisent des déformations qui deviennent

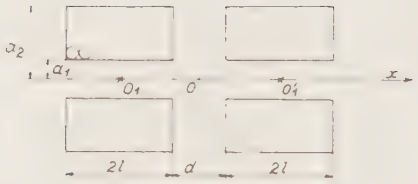
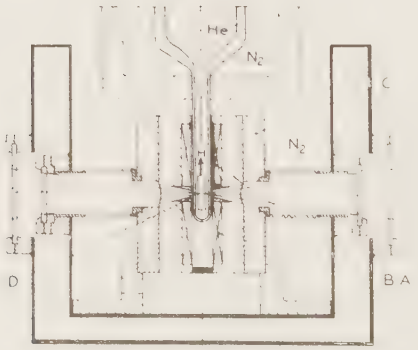


FIGURE VII,3.

Coupe schématique d'une bobine.



B A Bobines coulées dans l'araldite
D Disque de séparation
C Collier de frettage

FIGURE VII,4.

Montage cryostatique en présence de champs magnétiques pulsés.

rapidement destructives. Un effet d'échauffement des conducteurs intervient sans doute également. Ces effets ont été étudiés et décrits par C. Wecker[3].

Dans la pratique, les bobines permettent d'atteindre des champs de 150 kG environ, et supportent plus de 1000 décharges. Pour des champs de 180 à 200 kG, la destruction des bobines est très rapide (quelques décharges).

La variation du champ suivant l'axe ox de la bobine (figure VII,3) présente un minimum au centre optique O. Ceci assure automatiquement une bonne homogénéité du champ au niveau de l'échantillon. Avec la géométrie des bobines décrites plus haut, le champ magnétique au centre de chacune des bobines (O_1 et O'_1) est environ 1,5 fois plus fort qu'en O. Il est probable qu'une meilleure géométrie, donnant des variations moins fortes du champ entre O et O_1 permettrait d'améliorer sensiblement les performances du montage.

Précisons encore que la source est constituée par un flash alimenté par un circuit RC. L'énergie électrique stockée dans le condensateur est de 50 Joules, et la durée à mi-hauteur de l'éclair lumineux de 50 µsec. Nous utilisons également une lampe XBO 450W, travaillant en régime continu, et dans laquelle on envoie, à l'aide d'un circuit à décharge RLC, un pulse de courant intense. Ceci produit une brillance instantanée supérieure à celle des flashs. Mais il devient nécessaire de coupler cette source à un obturateur rapide qui ne s'ouvre qu'au moment de l'éclair lumineux. Cet ensemble que nous avons réalisé a déjà été décrit par ailleurs[3]. Il nous a permis de réduire les temps de pose par un facteur de 10 environ, comparé à ceux utilisés en présence de flashs commerciaux. Nous utilisons ce système depuis deux années environ, sans que la lampe ait subi de fortes détériorations. Il est probable que l'on puisse encore améliorer ses performances, au détriment de sa durée de vie.

La disposition relative de la bobine et du cryostat contenant l'échantillon est montrée sur la figure (VII,4). L'ensemble se montre satisfaisant.

Pour terminer, rappelons que ce moyen de produire des champs intenses est assez peu onéreux et raisonnablement complexe. Il est le seul moyen utilisable dans un laboratoire non spécialisé dans la production de champs magnétiques. Il a déjà permis un grand nombre d'études au sein du Laboratoire[5], mais présente l'inconvénient majeur de n'offrir qu'un faible temps de mesure utile (50 µsec toutes les minutes). Les effets à étudier demandent généralement une forte résolution et par conséquent, un dispositif peu lumineux, comme celui que nous utilisons. Il est alors nécessaire, pour obtenir un noircissement suffisant des plaques photographiques, de produire un nombre important de flash lumineux. Dans la majorité des cas, on est en outre obligé d'utiliser des plaques photographiques rapides, donc à fort grain. Ceci limite bien entendu la sensibilité du montage. En particulier l'utilisation de films Polaroïd 3000 ASA, qui réduit considérablement les temps de pose, restreint la précision et ne permet aucun densitométrage. Nous ne les avons utilisés qu'accessoirement, pour effectuer certains contrôles.

VII, 2 - DISPOSITIFS CRYOGENIQUES

Le dispositif cryogenique utilisé en présence des champs magnétiques pulsés est montré sur la figure (VII,4). L'échantillon est directement plongé dans le liquide cryogénique (Hélium), et contenu dans un cryostat ayant, dans sa partie inférieure, un diamètre de 12 mm et offrant un diamètre utile de 5 mm.

Les cryostats utilisés pour les études magnéto-optiques en champ continu, ont les mêmes dimensions dans leur partie inférieure (queue), afin d'être utilisable dans l'entrefer de 12 mm. Ceci ne permet malheureusement pas la mise en place d'un écran thermique, refroidi à la température de l'azote liquide, comme on le fait habituellement. Il en résulte une forte consommation d'hélium, qui interdit toute expérience de longue durée. C'est pourquoi, la quasi totalité de nos expériences ont été réalisées en présence d'hydrogène liquide (20°K) dont la consommation est très acceptable (0,25 ℓ/heure).

Pour les expériences utilisant une détection photo-électrique, on ne peut pas plonger l'échantillon directement dans le liquide cryogénique : celui-ci est toujours agité et produit d'importantes fluctuations du signal électrique. On utilise alors le porte-échantillon représenté sur la figure (VII,5) : la partie A est consituée d'une plaquette métallique, percée d'une fente et soudée à un petit cylindre de cuivre. L'échantillon est fixé à la plaquette au moyen de "scotch", ce qui réalise un collage plus souple que la colle et risque moins d'engendrer des tensions au niveau de l'échantillon. La partie B, vient ensuite entourer l'échantillon et s'emboîte sur le cylindre de la partie A. Deux trous oblongs permettent l'observation optique. L'ensemble est ensuite descendu dans le fond du cryostat. Le diamètre est tel que le liquide cryogénique ne peut descendre au niveau de l'échantillon, mais l'ensemble est bien refroidi par conduction métallique. Le gaz enfermé dans le cylindre B assure également une bonne conduction. Ce procédé, de réalisation très simple, s'est montré fiable. Nous avons pu constater que la température de l'échantillon est bien celle du bain cryogénique. Aucun gradient de température n'a été décelé sur l'échantillon.

Pour les études spectrales en fonction de la température, nous avons utilisé un cryostat métallique à température variable de la Société TBT(*). L'échantillon est alors sous vide et refroidi par conduction métallique. Dans notre cas, cet échantillon étant assez épais et peu fragile, il est aisé d'assurer un bon contact thermique de celui-ci, avec le porte-échantillon. Un thermocouple, placé sur le porte-échantillon permet de contrôler la stabilité de la température et éventuellement de la mesurer.

Pour nos études, sur la raie n = 1 de la série jaune, nous avons pu contrôler la température au niveau de l'échantillon. On sait en effet que la raie n = 1 est particulièrement fine et qu'elle se déplace fortement sous l'action de la température. Le déplacement

(*) Nous remercions MM. J. Ringeissen et S. Lewonczuk qui nous ont initiés au maniement de ce cryostat.

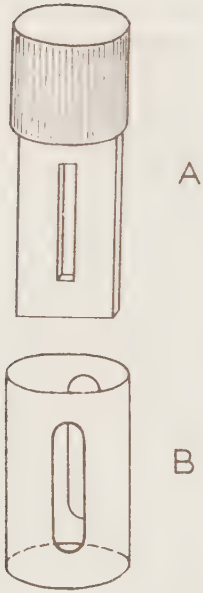


FIGURE VII,5.

Porte échantillon métallique utilisé lors des études magnéto-optiques en champ continu.

a été mesuré avec précision[6]. En déterminant la position de la raie, à l'aide d'un spectre sur plaque photographique, il nous est donc possible de calculer la température de l'échantillon.

On peut également, à l'aide de ce moyen, contrôler la stabilité en température, en effectuant des mesures successives. De même, il est facile de voir s'il existe un gradient au niveau de l'échantillon: celui-ci se traduit en effet par une distorsion ou une inclinaison de la raie "photographiée".

A l'aide de ces procédés, nous avons pu déterminer la température des échantillons à 1°K près et vérifierque sa stabilisation, au cours d'une expérience (15') est assurée à 0,1°K près. Nousn'avons détecté aucun gradient qui puisse affecter nos mesures.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII

1) M. CERTIER, J.C. MERLE, S. NIKITINE et C. WECKER, J.Phys.C 28 3-53 (1967)

M. CERTIER, J.C. MERLE et C. WECKER, 92° congrès Soc.Savantes, 2, 89 (1967)

2) M. CERTIER, Thèse d'Etat, Strasbourg (1969)

3) C. WECKER, Thèse de 3ème cycle, Strasbourg (1972)

4) P.L. KAPITZA, Proc.Roy.Soc., A 105, 691 (1924)

De nombreuses réalisations ont été décrites, en particulier dans les comptes-rendus suivants :

- Champs magnétiques intenses, col.Int.C.N.R.S., Grenoble, (1967)

- High Magnetic Fileds and their Applications, Nottingham, (1969) - Physical Society Edit. -

5) M. CERTIER, C. WECKER, S. NIKITINE, Proc.Int.Conf. on the physics of semiconductors, Moscou (1968) p.444

M. CERTIER, C. WECKER et S. NIKITINE, J.Phys.Chem.Sol. 30, 1281 (1968) et 30, 2135 (1969)

M. CERTIER, C. WECKER, S. NIKITINE et J.C. MERLE, Phys.Let. 33A 270 (1970)

S. NIKITINE, J. RINGEISSEN, M. CERTIER, C. WECKER, J.C. MERLE et C. JUNG, Proc.Int.Conf. on the semiconductors, Cambridge, Mass., U.S.A. (1970) P.196

6) J.B. GRUN, M. SIESKIND et S. NIKITINE, J.Phys.Chem.Sol., 19, 189 (1961)

PARTIE C

ETUDES MAGNETO-OPTIQUES DE LA SERIE JAUNE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats que nous présentons ont été obtenus :

a) sur des échantillons polycristallins, dans la gamme 0 - 150 kG

b) sur des monocristaux orientés, dans la gamme 0 - 30 kG

A bas champ (0,30 kG) deux méthodes de détection sont utilisées: une détection sur plaque photographique, avec densitométrage différentiel, et une détection photoélectrique avec modulation de la polarisation. Pour les champs supérieurs(*) (30 - 150 kG), seule la détection photographique a été utilisée, à l'aide de plaques Kodack-Recording dant le grain est trop important pour permettre un densitométrage différentiel. Ces plaques sont cependant de meilleure qualité que les films Polaroïd utilisés par d'autres auteurs[1,2] et permettent d'effectuer un densitométrage normal. Les études à haut champ nécessitent des temps de pose élevés et nous n'avons pu, de ce fait, qu'étudier des échantillons polycristallins, d'épaisseur moindre que celle des monocristaux.

Nous présentons dans le chapitre VIII, les résultats expérimentaux relatifs aux échantillons polycristallins. Nous insistons sur le côté expérimental en donnant un grand nombre d'illustrations, afin de rendre compte des possibilités des méthodes de mesure.

Le chapitre IX est consacré aux monocristaux. Nous y insistons moins sur le côté "détection", et présentons les résultats sous une forme plus directe.

(*) Les expériences en champ magnétique pulsé ont été faites en collaboration avec C. Wecker.

CHAPITRE VIII

ETUDE MAGNETO-OPTIQUE DES POLYCRISTAUX

Nous avons étudié différents polycristaux, d'une épaisseur de l'ordre de 50 µm. Les résultats reportés ici sont principalement relatifs à deux d'entre eux, sélectionnés pour leur spectre, où l'on observe aisément six raies P (figure VIII, 1) et où les raies de "structure fine" S et D sont très peu intenses. Ils sont composés de petites cristallites dont la surface est inférieure au mm^2. Nous n'avons pas observé de modification importante du spectre d'un endroit à l'autre du cristal, dans nos conditions habituelles de travail, où le faisceau lumineux couvre au moins une dizaine de cristallites. De même, les spectres obtenus en présence du champ sont à peu près identiques pour les polycristaux étudiés et seule l'intensité relative de quelques composantes peut changer sensiblement.

Dans la suite, nous chercherons à présenter la décomposition d'une raie P indépendamment de son nombre quantique n. Il n'est cependant pas certain que les effets que nous observons soient tous liés à des états P; de ce fait les notations que nous utilisons doivent être considérées comme des notations de travail et non comme une tentative d'identification des composantes observées. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe (VIII, 2) où nous étudierons plus spécialement les raies de structure fine.

Le spectre sera décrit en présence d'un champ augmentant progressivement. L'effet de ce dernier étant d'autant plus sensible que l'on s'intéresse à une raie de nombre quantique n élevé, une décomposition identique de deux raies n'est pas obtenue pour la même valeur du champ. Les vocables champ faible ou champ fort sont donc relatifs à une raie donnée.

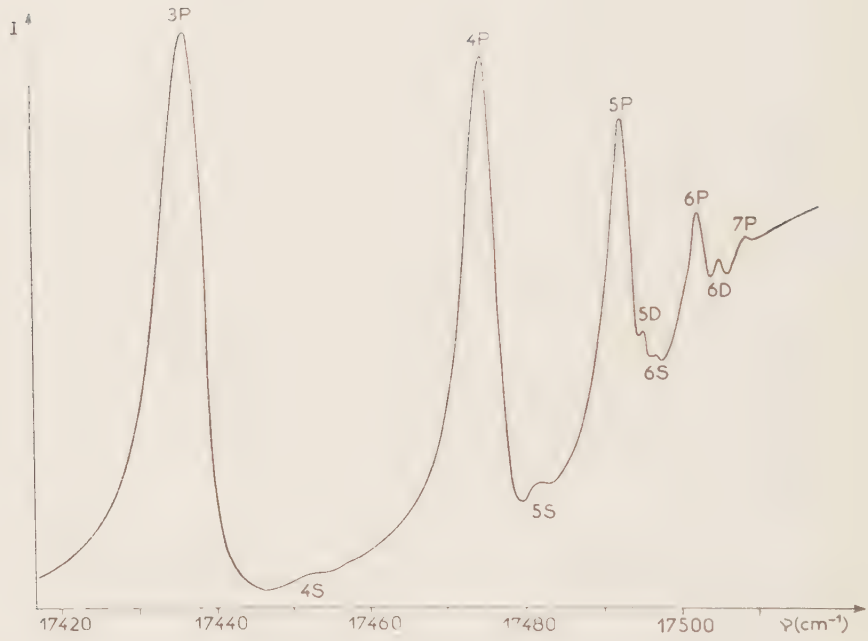


FIGURE VIII.1.

Densitogramme de la série jaune pour un échantillon polycristallin de 30 µm d'épaisseur, à champ nul. Le spectre est indépendant de la polarisation de la lumière. La quantité I est le flux lumineux transmis par la plaque photographique et représente approximativement le coefficient d'absorption.

VIII, 1 - ETUDE PHOTOGRAPHIQUE DES RAIES PRINCIPALES

L'étude spectrographique des polycristaux montre le comportement général suivant, déjà observé par ailleurs[1,2,3] : les raies donnent naissance à plusieurs composantes diversement polarisées. Ces composantes se déplacent presque toutes vers les hautes énergies (diamagnétisme), et , de plus pour une raie initiale donnée, l'intensité passe progressivement des composantes de faible énergie vers les composantes de plus haute énergie. Le centre de gravité d'une raie décomposée se déplace donc davantage que chacune de ses composantes. Les raies de nombre quantique élevé atteignent des énergies supérieures à celle de la bande interdite à champ nul, et des structures apparaissent dans le continuum (figures VIII, 2 à 6).

Lorsque le champ augmente on observe les décompositions que nous noterons a, b, c, d, e, f, et qui sont schématisées sur la figure (VIII, 7). Cette dernière se réfère plus spécialement à la raie 5P que nous avons choisie comme témoin, car on l'observe dans une gamme importante du champ avec une résolution satisfaisante. Le tableau (VIII, I) indique pour quelles valeurs du champ les décompositions a à f ont lieu pour les différentes raies P. L'appréciation de ces valeurs est subjective et donc très peu précise. Le même tableau indique les figures sur lesquelles on peut observer la décomposition expérimentale schématisée sur la figure (VIII, 7).

Décrivons les différentes décompositions observées :

a) à bas champ les raies P donnent naissance à deux composantes de forte intensité, notées P_1 et P_2 et polarisées respectivement en Π et σ, alors qu'apparaît une raie de faible intensité, notée P_3, dans la polarisation Π. Les indices i des raies P_i sont d'autant plus grands que l'énergie de la composante est élevée. Nous garderons cette convention par la suite.
On peut noter que la raie P_3 se déplace légèrement avec le champ, mais que sa position extrapolée à champ nul semble ne pas coïncider avec la position de la raie principale. Ceci est particulièrement observable pour les raies 2P, 3P et 4P (figures VIII, 5 et 6);

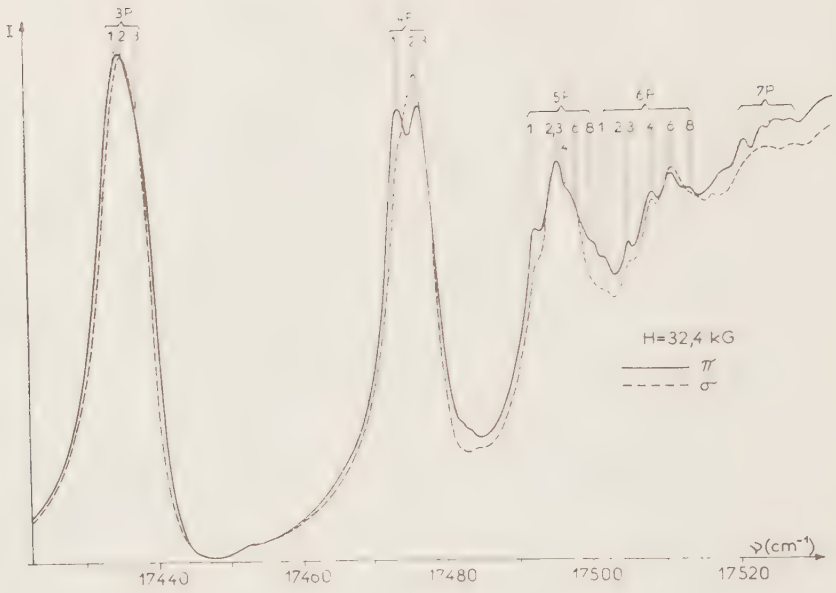


FIGURE VIII, 2.

Densitogramme de la série jaune pour un polycristal de 30 µm d'épaisseur en présence d'un champ de 32,4 kG. Les chiffres repportés sur la figure correspondent aux indices i des composantes n P_i du texte.

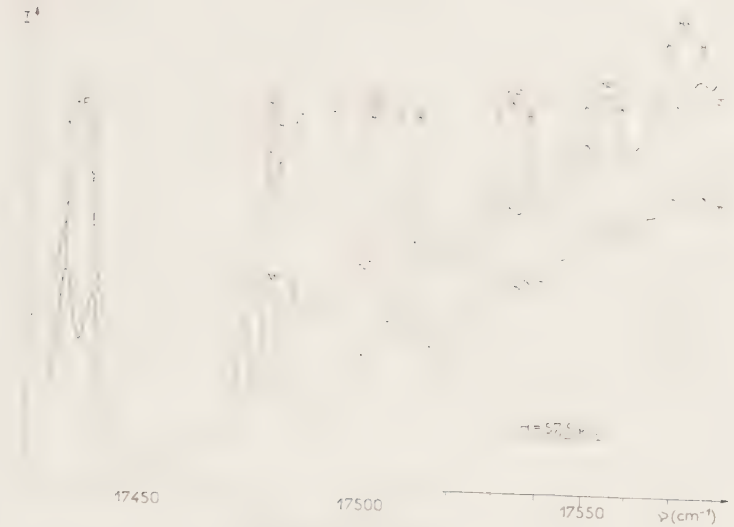


FIGURE VIII,3.

FIGURE VIII,4.

Courbes densitométriques des spectres d'absorption d'un échantillon polycristallin en présence de champs magnétiques (57,5 kG et 115 kG).

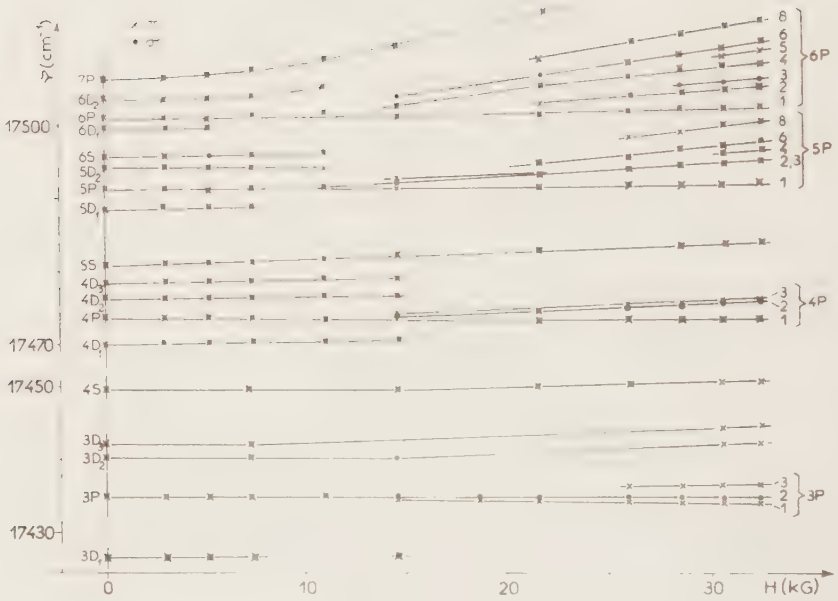


FIGURE VIII,5

Position des raies de la série jaune en fonction du champ magnétique. Les chiffres portés à droite de la figure sont les indices i des composantes notées n P_i dans le texte.

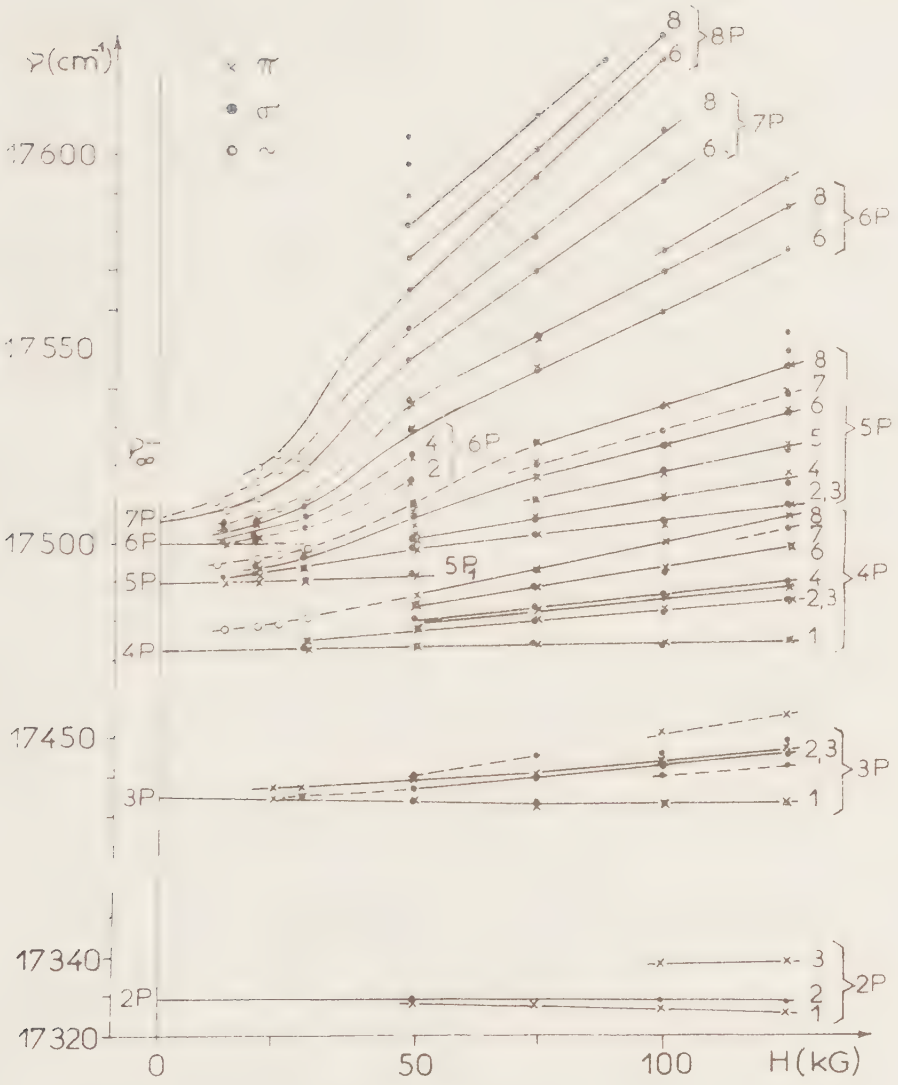


FIGURE VIII,6.

Position des raies de la série jaune en fonction du champ magnétique. Les chiffres correspondent aux indices i des composantes notées nP_i dans le texte. Les points expérimentaux o ont été obtenus en modulation de polarisation.

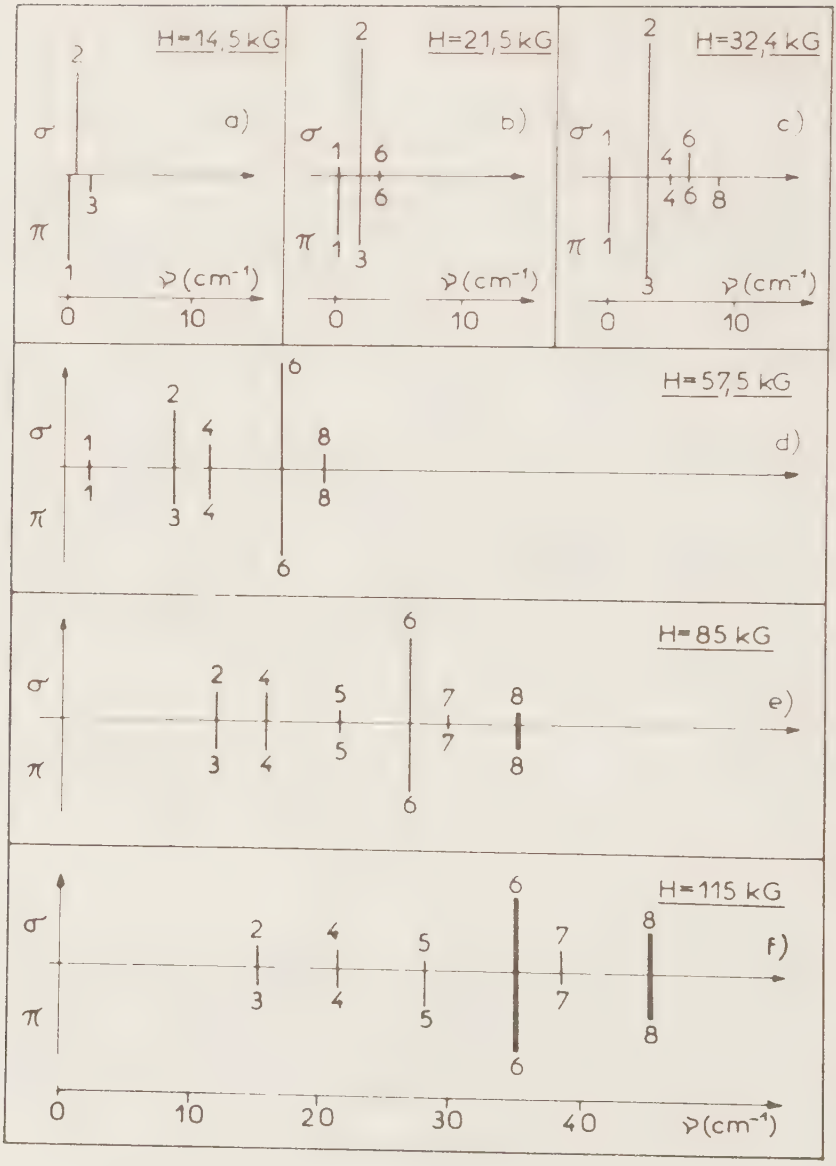


FIGURE VIII.7.

Schéma de décomposition de la raie 5P pour différentes valeurs du champ magnétique. L'origine des nombres d'onde est la position de la raie à champ nul.

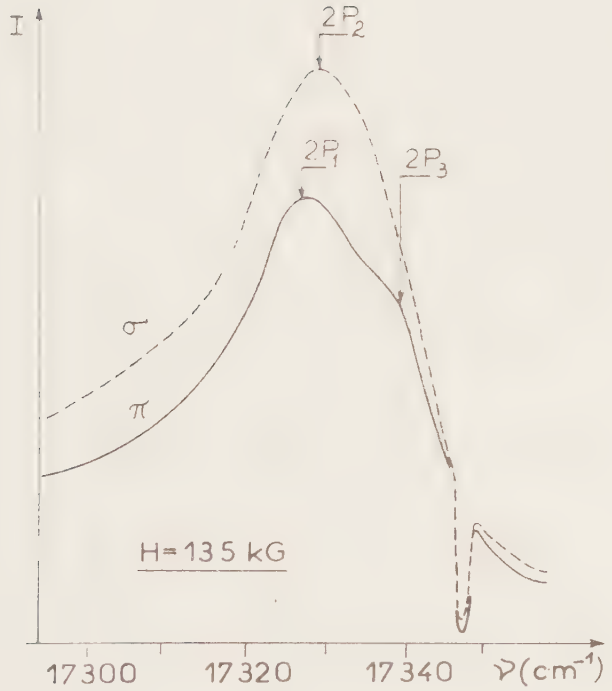


FIGURE VIII,8.

Courbes densitométriques de la raie 2P, obtenues en présence d'un champ de 135 kG, dans les polarisations ; et :.

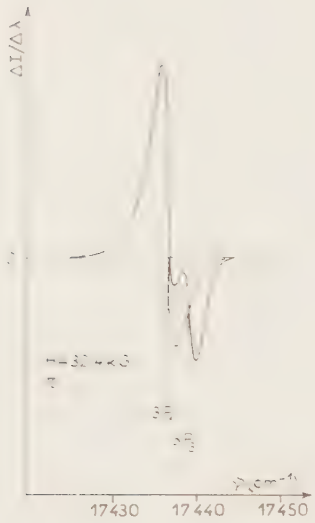


FIGURE VIII,9.

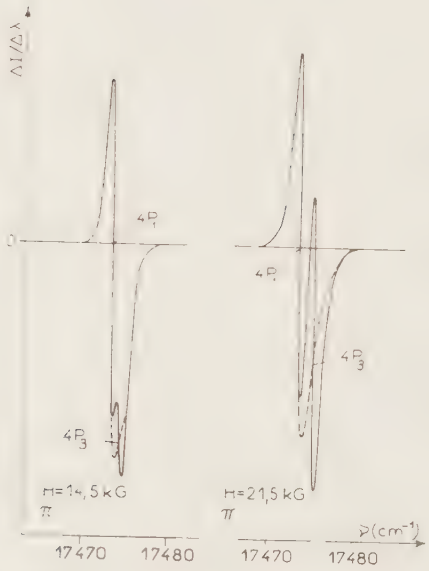


FIGURE VIII,10.

Densitogrammes différentiels des raies 3P et 4P en présence de champs magnétiques dans la polarisation π. La quantité $\Delta I/\Delta\lambda$ représente approximativement la dérivée du coefficient d'absorption par rapport à la longueur d'onde λ.

SCHEMA ↓		2P	3P	4P	5P	6P	7P
a	H →	150 kG	30 kG	20 kG	15 kG	?	?
	Figure→	VIII 8	VIII 9 et 2	VIII 10	VIII 11		
b	H →	?	110 kG	30 kG	20 kG	∿15 kG	?
	Figure→		VIII 4	VIII 2 et 12	VIII 11 et 13	VIII 14 et 15	
c	H →		?	80 kG	30 kG	20 kG	?
	Figure→		VIII 4	VIII 3	VIII 13 14 et 15	VIII 14 et 15	
d	H →	?	?	150 kG	60 kG	30 kG	?
	Figure→			VIII 4	VIII 2 et 3	VIII 14 et 15	
e	H →	?	?	?	90 kG	60 kG	?
	Figure→			VIII 4	VIII 3 et 4	VIII 3	
f	H →	?	?	?	120 kG	55 kG	35 kG
	Figure→				VIII 3 et 4	VIII 3 et 4	VIII 3 et 4

TABLEAU VIII, I.

Valeurs du champ magnétique pour lesquelles on observe les décompositions du type a, b, ... f de la figure VIII, 7. Les numéros des courbes renvoient aux spectres effectivement observés, où l'on reconnait ces types de décomposition.

b) pour des valeurs plus élevées du champ on obtient le schéma de décomposition de la figure (VIII, 7b) : l'intensité de la raie P_3 a augmenté et égale celle de P_1. Les composantes P_1 et P_2 sont nettement séparées, et la position de P_2 semble coïncider avec celle de P_3. Ceci est particulièrement visible sur les figures (VIII, 5) pour 4P et (VIII, 6) pour 5P;

c) le champ augmentant encore, on voit apparaître une composante de faible intensité en σ, à la même position que la raie P_1 observée en Π. Cette composante est donc notée P_1. P_3 augmente encore d'intensité.
On peut noter que les schémas ci-dessus sont observables pour la raie 5P avec des valeurs relativement faibles du champ magnétique et l'on voit, dans la polarisation Π, P_3 apparaître nettement à 15 kG puis égaler l'intensité de P_1 à 20 kG (figure VIII, 11) et enfin, à 30 kG, P_3 devient la raie la plus intense (figure VIII, 14).

Pour la raie n = 6 l'évolution doit être encore plus rapide, mais par manque de résolution, il nous est impossible de la suivre. Quand les différentes composantes peuvent être résolues, (20 kG), nous sommes déjà probablement dans le cas c (figure VIII,14 et 15);

d) on observe par la suite une légère augmentation de la composante P_1 en σ, qui reste cependant toujours inférieure à P_2. Deux nouvelles composantes de faible intensité apparaissent et sont notées P_4 et P_6. La raie P_4 semble légèrement plus forte en Π, mais quand le champ augmente, la raie apparaît aussi bien en σ qu'en Π. La raie P_6 semble toujours plus forte dans la polarisation σ.

L'apparition de ces composantes, dont l'intensité ne cesse d'augmenter a pour effet de déplacer le centre de gravité de l'absorption globale vers les grandes énergies;

e) une nouvelle composante, notée P_8 apparaît et semble plus intense dans la polarisation Π. Il est possible que cette raie corresponde a une structure observée en modulant la polarisation et dont la position a été indiquée sur la figure (VIII, 6). Nous reviendrons ultérieurement sur ce point.

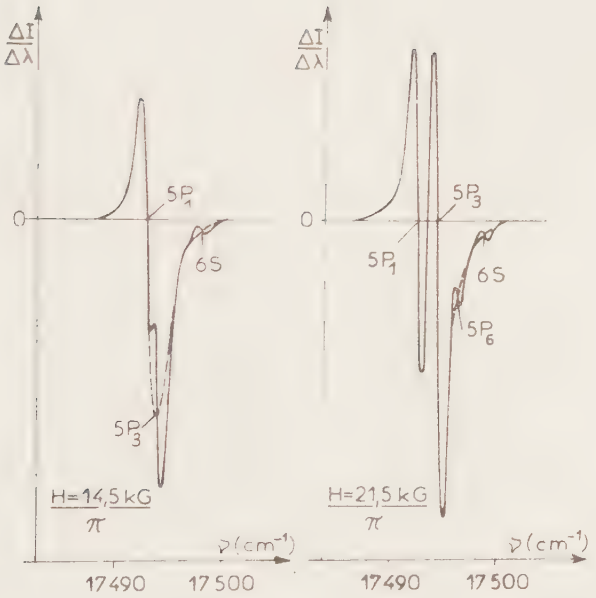


FIGURE VIII,11.

Densitogrammes différentiels de la raie 5P dans la polarisation π.

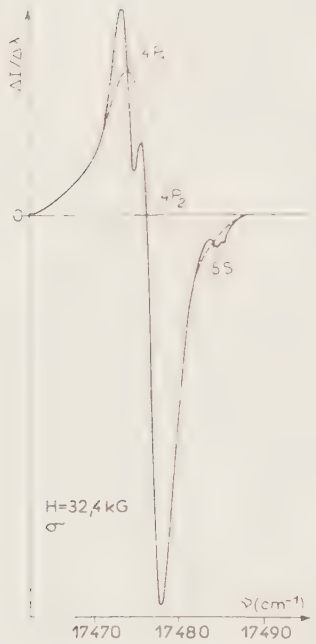


FIGURE VIII,12.

Densitogramme différentiel de la raie 4P à 32,4 kG dans la polarisation σ.

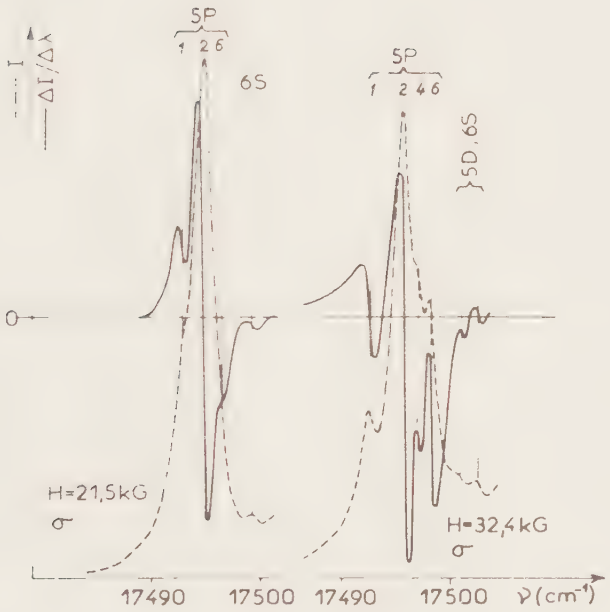


FIGURE VIII,13.

Densitogrammes de la raie 5P dans la polarisation σ.

Les raies P_6 et P_8 se déplacent vers les grandes énergies et viennent se mélanger aux raies des niveaux supérieurs. Ceci est observable pour 4P à 85 kG, et pour 5P à 30 kG (figure VIII, 6);

f) Enfin, quand les raies P_6 atteignent puis dépassent la position ν_∞ de la série à champ nul, seules les raies P_6 et P_8 restent observables. Le spectre se compose alors d'une série de doublets formés, aussi bien en Π qu'en σ, d'une raie relativement fine (P_6) et d'une raie plus large (P_8).

En plus des raies décrites ci-dessus, nous observons une raie notée $5P_7$ qui apparaît à partir de 85 kG. De même, les raies notées $4P_7$ et $5P_7$ sur la figure VIII, 6 sont observées pour les hautes valeurs du champ, dans la polarisation σ uniquement.

Pour illustrer nos résultats, nous avons évalué l'intensité des différentes composantes $5P_i$. Pour cela nous avons déterminé approximativement l'airede chacune des raies d'absorption et nous avons normalisé l'aire totale. Nous avons également supposé que l'aire totale du niveau 5P est identique en Π et en σ. Ceci conduit aux courbes VIII, 16 et 17. Etant donnée la méthode de mesure, à partir de densitogrammes, et les hypothèses faites ci-dessus, ces courbes n'ont qu'un caractère indicatif. Cependant, elles décrivent relativement bien le phénomène observé pour les différentes raies P, dans la mesure où la résolution le permet ($n > 5$) et où le champ magnétique est suffisamment intense ($n < 5$).

Par ailleurs nous indiquons un schéma de décomposition d'une raie P, tel que le suggère l'expérience (figure VIII, 18).

Les raies P_1 , P_2 et P_3 sont nettement observables pour 2P, 3P et 4P, et la position de P_3 à champ nul sera confirmée par la suite. Les autres raies n'ont été observées que pour $n > 4$. Le caractère P de ces raies n'est donc pas démontré.

La position de P_6 et P_8 à bas champ est très délicate à pointer. De ce fait, le schéma (VIII, 18) peut être erroné, mais en le comparant au comportement des raies $5P_6$, $5P_8$, $6P_6$ et $6P_8$ sur la figure VIII, 6 on voit qu'il est très vraisemblable.

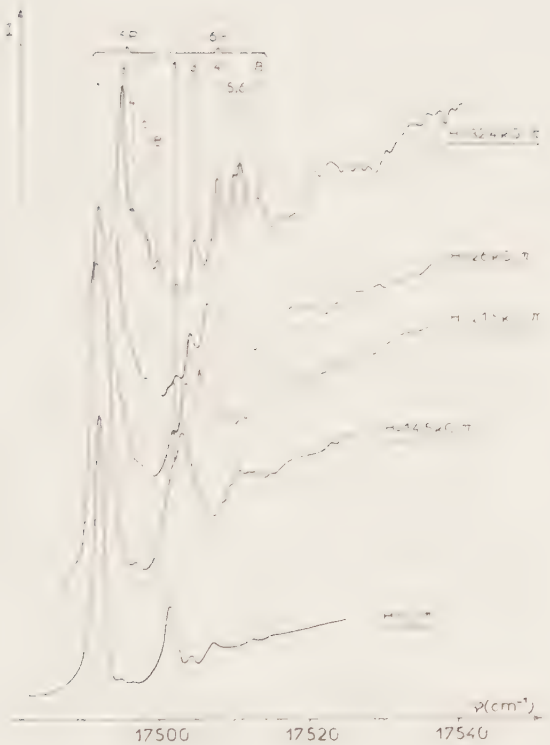


FIGURE VIII,14.

Décomposition des raies 5P et 6P pour différentes valeurs du champ. Composantes π.

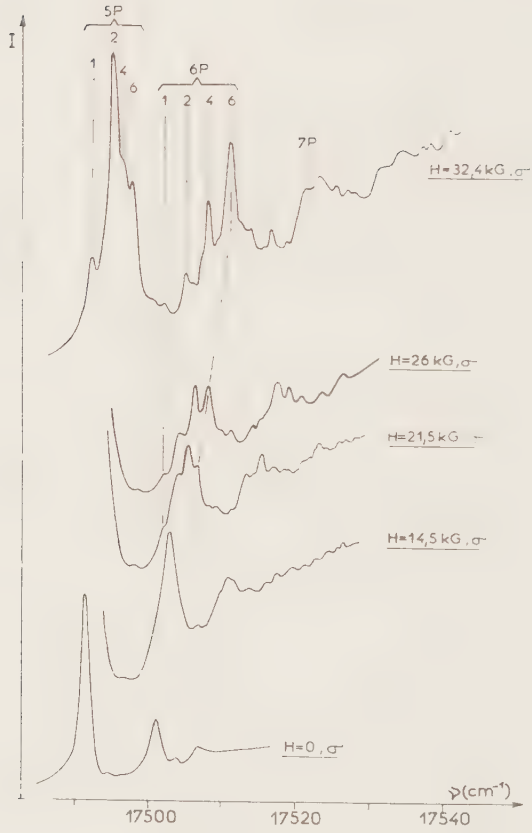


FIGURE VIII,15

Décomposition des raies 5P et 6P pour différentes valeurs du champ. Composantes σ.

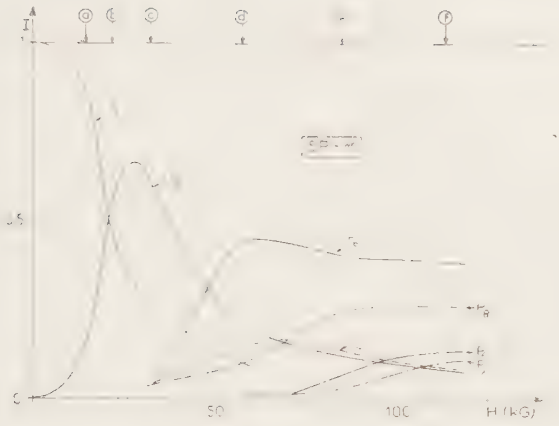


FIGURE VIII,16.

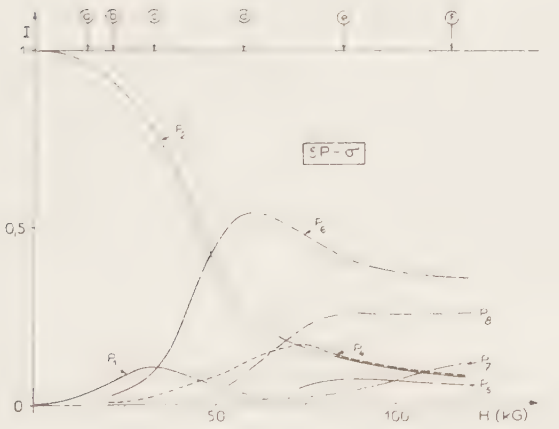


FIGURE VIII,17.

Variation approximative de l'intensité des différentes composantes de la raie 5P,en fonction du champ magnétique (polarisations π et σ). Les lettres a,b,c,d,e et f correspondent aux schémas de décomposition a,b,c,d,e et f de la figure VIII,7.

FIGURE VIII,18.

Représentation schématique de la position des composantes d'une raie nP en fonction du champ magnétique.

On notera également que le très faible déplacement de P_1 avec le champ est commun à toutes les raies. De même, le déplacement linéaire de la majorité des autres composantes est observé à champ suffisamment élevé. Le tableau (VIII, II) donne la pente du déplacement des différentes composantes avec une précision de l'ordre de 10%. Ces pentes augmentent avec n et avec l'indice i des composantes nP_i. Nous avons reporté, en coordonnées Log-Log, la valeur des pentes du tableau (VIII, II), en fonction du nombre quantique n. On peut admettre que les pentes sont proportionnelles à n^{α}. Pour P_2 P_3 , on obtient $\alpha \simeq 1$, pour P_6 $\alpha \simeq 2,7$ et pour P_8 $\alpha \simeq 2,4$. (figure VIII, 19).

En conclusion, nous retiendrons de ces expériences, la complexité de la décomposition des raies P. Il semble, que l'on puisse admettre un schéma de décomposition unique pour les raies nP, quand $n \geqslant 4$, conformément aux figures (VIII, 16 à 18). Pour les raies $n = 2$ et $n = 3$ la décomposition observée est moins riche. On peut attribuer ce fait soit à la trop faible gamme de champ étudié, soit à l'absence de certains états (état F par ex.). Ce point est capital pour la compréhension du spectre. Nous étudierons dans le prochain paragraphe le comportement des raies dites de structure fine en présence du champ.

On remarquera enfin (figure VIII, 6), pour l'état 3P, la présence de raies faibles qui n'ont pas été indicées. Ceci suggère que la résolution des raies nP ($n \geqslant 4$) n'est pas encore totale.

$^3P_2$ $^3P_3$	7,1	$^3P_4$	?	$^3P_6$	?	$^3P_8$	?
$^4P_2$ $^4P_3$	8,9	$^4P_4$	12,2	$^4P_6$	17,4	$^4P_8$	24
$^5P_2$ $^5P_3$	12,4	$^5P_4$	19,5	$^5P_6$	28,4	$^5P_8$	35
$^6P_2$ $^6P_3$	?	$^6P_4$	?	$^6P_6$	53,8	$^6P_8$	60
$^7P_2$ $^7P_3$	?	$^7P_4$	?	$^7P_6$	75,5	$^7P_8$	88
$^8P_2$ $^8P_3$	?	$^8P_4$	?	$^8P_6$	103	$^8P_8$	?

TABLEAU VIII, II

Déplacement des différentes composantes nP_i en présence d'un champ magnétique (en $cm^{-1}/10^5 G$)

FIGURE VIII,19.

Variation de la pente p du déplacement des composantes nP_i en fonction du nombre quantique n.

VIII, 2 - ETUDE PHOTOGRAPHIQUE DES RAIES DE STRUCTURE FINE

On observe dans le spectre à champ nul, un certain nombre de raies peu intenses qui ont été identifiées comme des transitions vers des états S ou D[4,5]. On sait d'autre part que l'intensité de ces raies est liée à la qualité du cristal[6] : la présence de raies de structure fine relativement intenses n'a lieu que dans des cristaux où peu de raies nP sont observables. Dans les polycristaux que nous présentons ici, ces raies sont faibles, et l'on observe 6 raies P (figure VIII, 1).

La symétrie des états excitoniques S et D est telle que seules des transitions quadrupolaire-électrique ou dipolaire-magnétique ont lieu vers ces états. On devrait donc observer de faibles absorptions, même dans un cristal parfait.

Expérimentalement, l'observation des raies de structure fine nécessite des temps de pose légèrement plus courts que pour l'étude des raies P. Ces raies étant généralement étroites, l'utilisation du densitométrage différentiel accroît considérablement le pouvoir de détection.

A champ nul, nous observons au voisinage de chaque raie P ($n > 2$) quatre raies peu intenses. Les raies S sont bien connues[4]. Les raies notées D_2 et D_3 ont été observées principalement en champ électrique[5], mais n'ont pas toujours été résolues. La raie D_1 n'a pas été décrite avant les présentes expériences. Nous justifierons sa dénomination lors de l'étude des monocristaux. La position et l'intensité des raies S et D sont observables sur les figures (VIII, 5 et 20).

La présence d'un champ magnétique très faible (2,5 kG par ex.) modifie sensiblement l'intensité des raies de structure fine. La figure (VIII, 20) permet une comparaison entre le spectre à champ nul et le spectre à 7,5 kG dans la polarisation Π, à 20°K. Aucune décomposition des raies P n'est encore observable, mais toutes les raies S et D décroissent sous l'action de H, l'effet étant particulièrement sensible pour $5D_2$ et $6D_2$. Nous observons des effets similaires dans la polarisation σ.

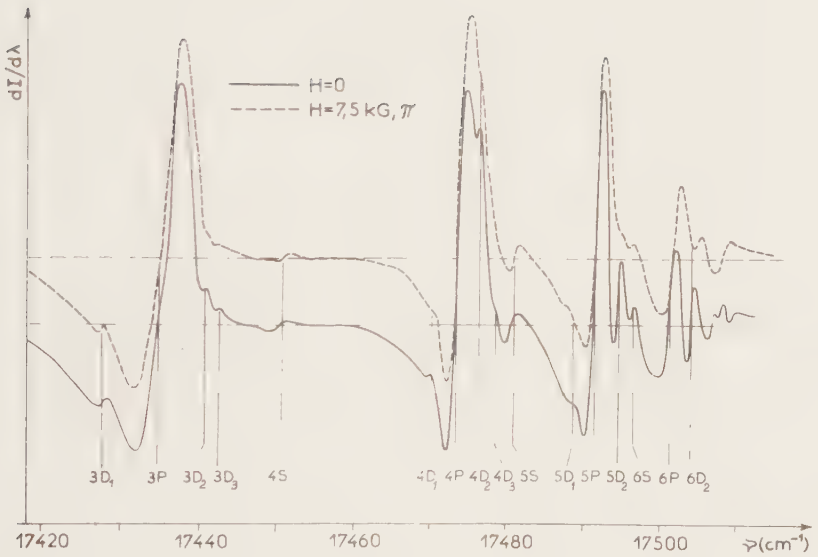


FIGURE VIII, 20

Densitométrage différentiel de la série jaune. Les courbes représentent approximativement la dérivée de l'absorption par rapport à la longueur d'onde.

Il est donc de plus en plus difficile de pointer les raies S et D quand le champ augmente comme on le remarque sur la figure (VIII, 5). Si nous admettons que les raies S et D décroissent toutes avec le champ, le spectre peut être décrit sans ambiguïté. Si, au contraire, certaines des raies D décroissent en champ faible puis augmentent par la suite, où si de nouvelles raies D peuvent apparaître en présence du champ, la nature des raies notées P_4 , P_6 et P_8 reste ambiguë, car leur position dans le spectre est très voisine de celle des raies D.

VIII, 3 - ETUDES EN MODULATION DE LA POLARISATION (M.P.)

Nous nous limiterons à décrire ici ce que cette méthode apporte en complément des expériences ci-dessus. La présente méthode de modulation est puissante, mais les résultats sont complexes à analyser. Il devient donc très fastidieux et aléatoire d'interpréter le signal correspondant à un spectre complexe, comme par exemple, dans la région 5P - 6P où l'on observe 12 composantes, à 30 kG, dans un intervalle de 22 cm^{-1} (figure VIII, 5). Au contraire, la méthode s'est montrée avantageuse pour les raies 2P, 3P, 4P et pour le continuum où le spectre est relativement simple, mais mal résolu par une analyse spectrographique à bas champ (0 - 30 kG).

Les spectres obtenus peuvent être caractérisés par l'absence de signaux à champ nul (absence de biréfingence) et par des signaux intenses et propres en présence du champ.

VIII, 3, 1 - Spectre à 32 kG

La figure (VIII, 21) montre les signaux I et ΔI directement recueillis sur les enregistreurs dans la région 3P - 7P et la figure (VIII, 22) le rapport $\Delta I/I$ correspondant. Le spectre de la raie 2P est donné sur la figure (VIII, 23). On remarquera que l'on obtient des structures analogues pour 2P, 3P, 4P et 5P, qui ont approximativement la forme d'une dérivée seconde d'une raie assymétrique. Il est difficile de déterminer sans ambiguïté la décomposition des raies, à partir des signaux observés. Cependant, les observations sur plaques permettent de lever cette ambiguïté et

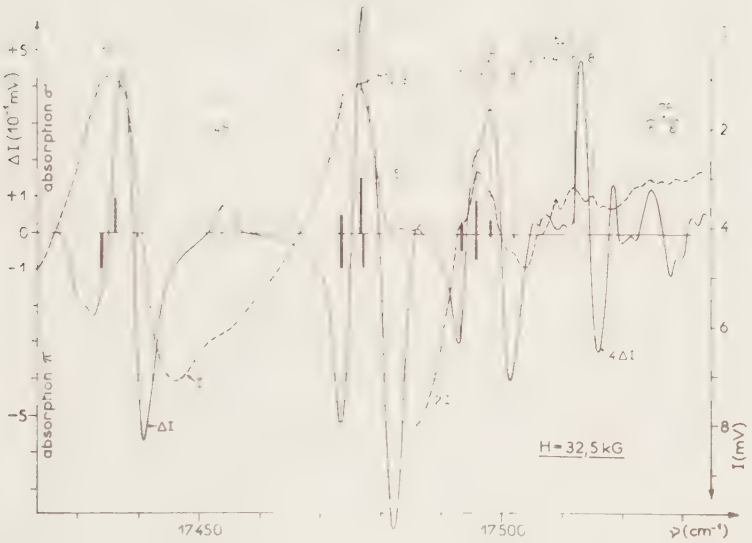


FIGURE VIII,21.

Signaux différentiel ($\Delta I = I_\pi - I_\sigma$) et continu ($I = \frac{1}{2}(I_\pi + I_\sigma)$) obtenus en modulant la polarisation pour un échantillon polycristallin, en présence d'un champ magnétique de 32,5 kG. I_π et I_σ sont les intensités transmises pour des polarisations paralèlle et perpendiculaire au champ magnétique. Nous avons schématisé, en trait gras, les décompositions que nous préconisons. La raie 3P par exemple se décompose en une raie dans la polarisation σ et en deux raies, d'inégale intensité, dans la polarisation π.

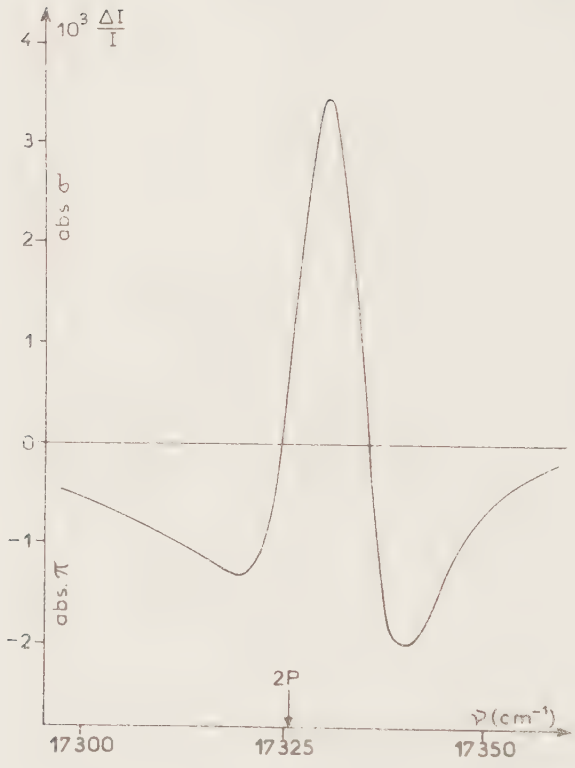


FIGURE VIII.23.

Signal obtenu en M.P. pour la raie 2P. La position de 2P à champ nul est indiquée par une flèche.

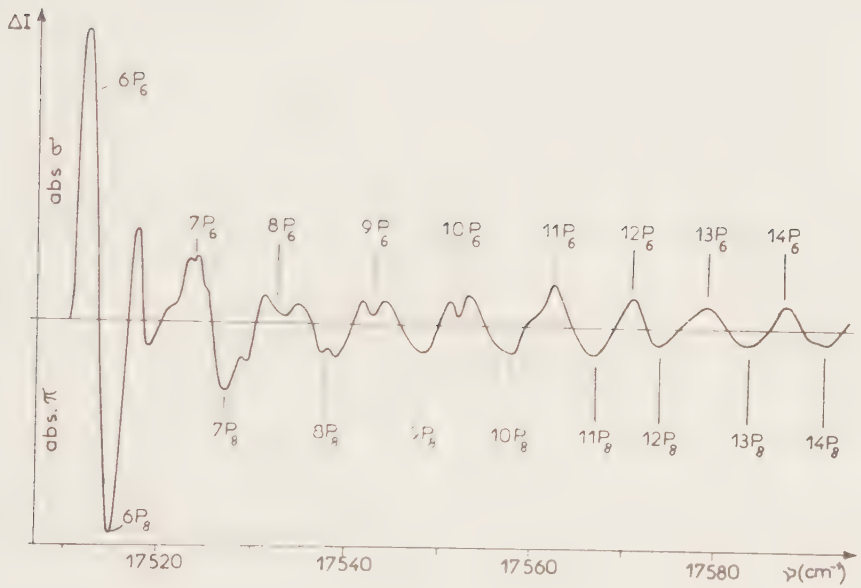


FIGURE VIII.24.

Signal obtenu en M.P. dans le continuum d'absorption.

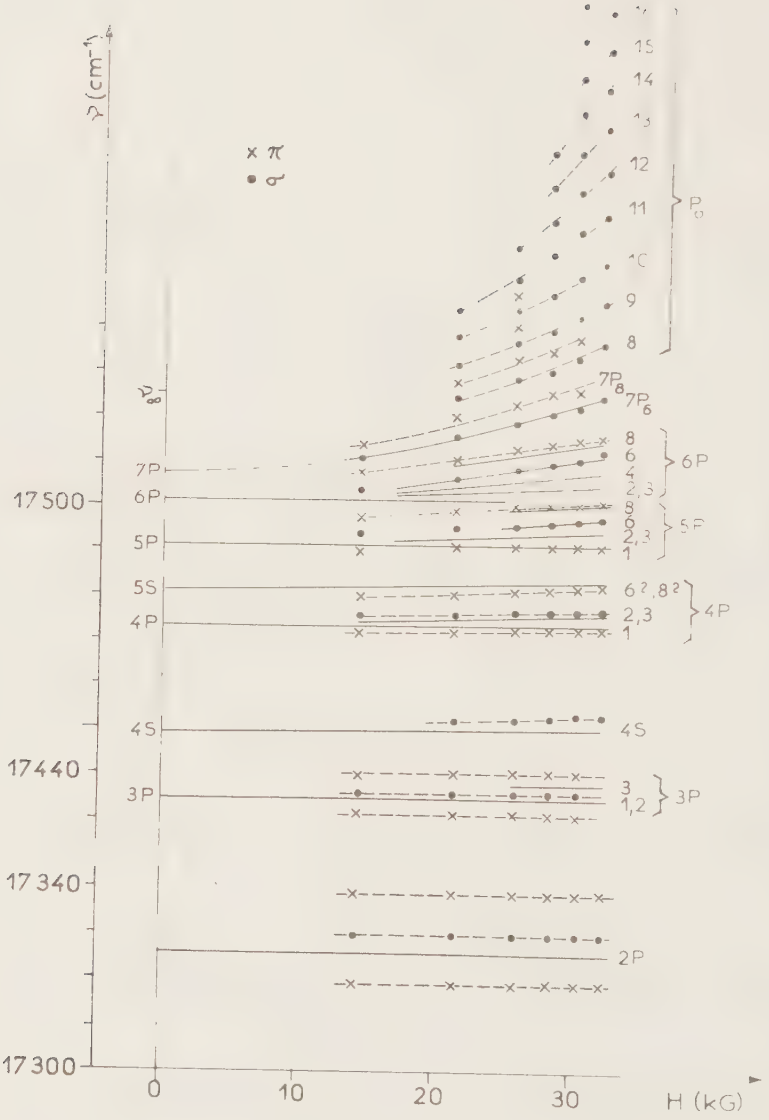


FIGURE VIII,25.

Position des structures de la série jaune en fonction du champ magnétique. Les traits pleins correspondent aux structures observées sur plaques photographiques (figure VIII,5). Les points expérimentaux et les traits pointillés correspondent aux extrêma observés en modulation de la polarisation.

attribuerons les signaux négatifs à des raies P_8 et les signaux positifs à des raies P_6. Ceci est en bon accord avec les résultats spectrographiques qui montrent que les raies se réduisent pour des champs forts aux seuls niveaux P_6 et P_8. Pour un nombre quantique principal n élevé, l'approximation des champs forts est atteinte dans notre domaine d'étude.

Quand le champ varie, on n'observe pas de modification importante de la forme du signal correspondant aux raies nP pour $n \leq 5$. Par contre l'intensité du signal augmente avec le champ, et le nombre d'oscillations visibles dans le continuum croît avec H.

Nous avons reporté sur la figure (VIII, 25) la position des raies observées sur plaque (en trait plein) et la position des maximas observés en M.P. (traits discontinus). A part le signal attribué à $4P_8$, on constate le bon accord des résultats obtenus avec les deux méthodes.

En nous référant à la figure (VIII, 6) où les positions des structures attribuées aux raies P_6 et P_8 ont été reportées, on a remarqué que les raccordements entre niveaux observés à bas champ (0,30 kG) et à champ élevé (60 - 150 kG) sont plausibles. La diversité des méthodes utilisées et la complexité générale du spectre nous feront cependant garder une grande prudence quant à la certitude de cet accord.

Les deux apports fondamentaux de la M.P. concernent les oscillations du continuum et des raies de nombre quantique n faible. La partie oscillatoire sera discutée plus tard.

En ce qui concerne 2P et 3P, nous observons que l'intensité du signal varie quadratiquement avec le champ magnétique.

Cette variation peut être interprétée en supposant que l'écart entre P_1 et P_2 augmente proportionnellement à H^2, de même que l'intensité de la raie P_3. Le signal se déformant peu en fonction du champ on en conclut également que P_3 se déplace très faiblement.

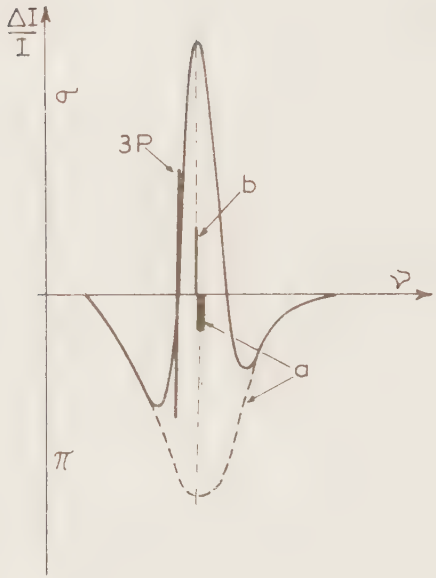


FIGURE VIII,26.

Décomposition schématique de la raie 3P pouvant conduire au signal $\frac{\Delta I}{I}$ observé en modulation de la polarisation. Ce schéma peut être écarté d'après les observations faites sur plaques photographiques.

La loi de variation de l'écart P_1 — P_2 pouvait être suspectée à partir des courbes (VIII, 5) et (VIII, 6) mais la précision des mesures sur plaque laisse un doute quant à la décomposition en un doublet P_1 et P_2 à bas champ (3P à 30 kG par ex.).

Nous noterons que le signal correspondant à 2P et 3P pourrait correspondre à la décomposition schématisée sur la figure (VIII, 26) où la raie P observée à champ nul ne serait pas modifiée par le champ, mais où deux raies a et b polarisées respectivement en Π et σ et d'intensité proportionnelle à H^2 seraient responsables du signal observé en M.P. La raie a serait observée sur plaque et notée P_3. La raie b serait alors plus haute et plus fine et devrait donc être mieux observée que a sur les densitométrages différentiels. Cette décomposition peut donc être exclue. L'exemple ci-dessus montre l'utilité et la complémentarité des méthodes que nous

VIII, 4 - CONCLUSION

Les études présentes montrent la complexité du spectre magnéto-optique. Le schéma de la figure (VIII, 18) indique six composantes mais il semble que la résolution complète d'un niveau n donné fasse intervenir au moins huit composantes, comme nous l'observons pour n = 5.

L'expérience montre clairement l'existence de niveaux qui ne sont pas confondus avec celui des raies P à champ nul. En particulier, les niveaux P_3 , peuvent être localisés à l'aide des expériences de M.P. De même les niveaux P_6 et P_8 semblent nettement distincts des niveaux P_1 - P_2 , à champ nul, mais sont plus difficiles à localiser avec précision.

Nous observons, quand le champ augmente, un déplacement de l'intensité de l'absorption des composantes d'indices faibles (P_1 - P_2), vers les composantes d'indices élevés (P_6 - P_8). Ceci peut s'expliquer en considérant une hybridation progressive des fonctions d'onde du type Γ_{15}^- avec des fonctions d'onde correspondant à des états dont l'énergie à champ nul est de plus en plus éloignée

de celle du niveau Γ_{1s}^{-} ($P_1 - P_2$). On peut dire aussi que le caractère Γ_{1s}^{-}, initialement lié aux niveaux $P_1 - P_2$ se transmet progressivement aux niveaux P_3, P_4 ect... et se retrouve pour des champs élevés sur les niveaux P_6 et P_8.

La présente analyse comporte certaines ambiguïtés, et l'on ne s'en étonnera pas étant donné la complexité du spectre. En particulier le signal observé en M.P. pour 4P n'est pas expliqué de manière certaine. De même, le schéma de décomposition unique des raies P que nous décrivons ne s'adapte pas dans tous ses détails à toutes les raies P.

Les raies 2P et 3P présentent un schéma de décomposition relativement simple. Ceci est sans doute attribuable aux trop faibles valeurs du champ utilisé. Nous estimons, d'après le tableau (VIII,I) qu'un champ de l'ordre de 500 kG est nécessaire pour observer la raie P_1 en σ. L'observation de $3P_4$ et $3P_6$ nécessiterait un champ encore supérieur, dans nos conditions de détection en champ pulsé. Mais il est également possible que les raies P_4 à P_8 aient un caractère D ou F comme leur position le suggère. Nos expériences ne permettent pas de conclure.

Les méthodes expérimentales utilisées ici nous permettent une analyse plus fine que celles réalisées jusqu'à présent[1,2,3] sur la série jaune. Nous sommes capables, en particulier, de détecter des raies de très faible intensité et donc de suivre la position de nombreux niveaux en fonction du champ. Ceci est particulièrement important à bas champ, pour effectuer des calculs de perturbations, comme nous le verrons au chapitre X.

Nous noterons aussi la présence d'un grand nombre d'oscillations dans le continuum, qui ne sont observées qu'en M.P. : ce résultat seul justifierait l'utilisation de la méthode. Enfin nous observons nettement la décomposition de 2P à 30 kG. Cette décomposition n'a été reportée, par ailleurs, que pour des champs de l'ordre de 150 kG.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VIII

1) M. CERTIER, Thèse d'État , Strasbourg (1969)

2) H. SASAKI et G. KUWABARA, J.Phys.Soc.Jap. 34, 95 (1973)

3) E.F. GROSS et B.P. ZAKHARCHEMYA, J.Phys.Radium, 18, 68 (1957)

4) J.B. GRUN et S. NIKITINE, J.Phys.Radium, 23, 159 (1962)

5) J.L. DEISS, A. DAUNOIS et S. NIKITINE, Sol.St.Com. 9, 603 (1971)

6) S. NIKITINE, J.B. GRUN et S. SIESKIND, Adv.in Mol.Spectro. 2, 658 (1962)

CHAPITRE IX

ETUDES MAGNETO-OPTIQUES DE MONOCRISTAUX

Les lames monocristallines utilisées sont obtenues à partir de monocristaux massifs taillés puis amincis par polissage. Cette technique ne permet pas d'obtenir des lames d'épaisseur inférieure à 70 - 80 µm, et introduit sans doute des tensions mécaniques. Le spectre est donc observé dans des conditions moins favorables que dans le cas des polycristaux. Il présente en général des raies de structure fine nettement plus prononcées et les raies P ne sont bien observées que jusqu'à n = 5.

Seules des expériences à bas champ magnétique (0 - 30 kG) ont été effectuées, en utilisant les mêmes méthodes que pour les échantillons polycristallins. Nous avons en outre réalisé, en collaboration avec les Dr A. DAUNOIS, J.L. DEISS et C. WECKER des mesures en champs électrique et magnétique parallèles, avec les montages utilisés en champ magnétique seul. Pour appliquer le champ électrique des électrodes en or, séparées de 0,5 mm environ, sont sublimées sous vide sur l'une des surfaces de l'échantillon.

Certaines difficultés sont apparues en présence d'un champ électrique : l'échantillon est en effet éclairé dans une assez large bande spectrale, et des porteurs sont créés et peuvent modifier la configuration des lignes de champ dans le cristal. Nous observons, à partir d'une certaine valeur du champ, la déformation des raies d'absorption qui traduit la non-uniformité spatiale du champ. Nous ne tiendrons compte dans la suite que des résultats obtenus pour des faibles valeurs du champ, où l'uniformité est apparemment conservée.

De plus, la très petite taille des cristaux, imposée par la géométrie du cryostat, rend le problème des contacts électriques assez délicat. Ceux-ci présentent certainement une résistance assez

importante, et, il est difficile de connaître le champ électrique réel appliqué au cristal. De ce fait, les valeurs du champ données par la suite ne seront qu'indicatives.

Les effets observés en présence de champ simultanés sont d'une extrême complexité, et n'ont pas tous été analysés en détail. Nous ne mentionnerons ici que les résultats qui peuvent servir à la compréhension des spectres magnéto-optiques.
Ce chapitre est donc essentiellement consacré aux expériences magnéto-optiques (§ IX, 2 à IX, 5). Les résultats obtenus en présence de champs magnétiques et électriques simultanés feront l'objet du dernier paragraphe (IX, 6).

IX, 1 - SPECTRE A CHAMP NUL

Nous n'avons utilisé dans nos expériences que des échantillons dont la normale est un axe d'ordre 2 (1,1,0). Dans cette géométrie, l'absorption des raies quadrupolaire-électrique est totalement anisotrope, d'après la théorie[1];

Nous observons dans ces échantillons les mêmes raies de structure fine que pour les polycristaux, mais elles sont relativement plus intenses. En modulant la polarisation nous obtenons un signal au niveau des raies S, correspondant à la polarisation prévue par la théorie, et observée sur la raie 1S[2]. Cependant, on remarque aisément que cette polarisation n'est pas totale : les raies S n'ont donc pas un caractère quadrupolaire parfait et il est probable qu'elles acquièrent un caractère dipolaire électrique sous l'effet des tensions internes, comme on l'a déjà montré[3].
L'expérience montre que les absorptions quadrupolaire et dipolaire de la raie 4S sont d'intensité comparable, dans tous les cristaux que nous avons étudiés. Mais nous observons également une variation (de 25% environ) de l'absorption polarisée d'un échantillon à l'autre : on peut penser que les tensions internes ont une direction privilégiée dans certains échantillons et peuvent de ce fait conduire sur les niveaux S, à une absorption dipolaire électrique polarisée, comme on l'observe avec les champs électriques[4]. Il est possible de définir un facteur f de l'absorption polarisée des raies S à partir des mesures en M.P. .Celui-ci donne approximativement l'absorption quadrupolaire électrique. Nous obtenons typiquement les valeurs suivantes :

$f \simeq 5.10^{-10}$ pour 2S

$f \simeq 5.10^{-9}$ pour 3S

$f \simeq 2{,}40.10^{-9}$ pour 4S

$f \simeq 2{,}40.10^{-10}$ pour 5S

Rappelons que la raie 1S, étudiée dans les mêmes conditions a un facteur f de 5.10^{-9}. Le comportement du facteur f avec le nombre quantique principal n semble anormal. Nous noterons que les raies 2S et 3S sont beaucoup plus larges que les raies 4S et 5S et plus difficiles à détecter par des mesures directes.

Nous observons également en M.P. un signal au niveau des raies notées D_1 (figure VIII, 5), qui est toujours en phase avec celui des raies S. Les raies D_1 sont donc partiellement polarisées, et présentent le même schéma de polarisation que les raies S. On peut en conclure que les niveaux D_1 ont une symétrie Γ_{25}^+. La symétrie totale des états D étant :

$$\Gamma_D = \Gamma_1^+ + 2\Gamma_{12}^+ + 3\Gamma_{15}^+ + 2\Gamma_{25}^+$$

Il est probable que les niveaux notés D_1 soient des niveaux D. Ce fait est confirmé par l'absence de signal au niveau de la raie 2P. La position "anormale" de cette raie serait due, d'après Haken[5] aux interactions entre niveaux de même symétrie (états D et états S).

Les raies D_1 donnent un signal en électro-absorption[6], qui n'a pas été correctement interprété, faute de précision expérimentale, et faute d'informations à champ nul.

Le facteur f de $3D_1$ mesuré en lumière polarisée est de 9.10^{-9}. La raie est observable sur de bons enregistrements normaux. Les raies $4D_1$, $5D_1$, ect ... donnent des signaux plus faibles, et souvent mélangés avec d'autres signaux.

Les monocristaux que nous avons étudiés présentent généralement une faible biréfringence, attribuée à des causes accidentelles.

Il en résulte un signal, à champ nul, que nous pouvons traiter comme une "dérive". Mais des structures sont également observées, au niveau des raies P, comme sur la figure (IX, 1). On remarquera sur celle-ci que le signal observé en présence d'un champ de 32,4kG est nettement supérieur au signal à champ nul. Mais le signal obtenu pour des champs intermédiaires est plus difficile à analyser.

Le signal obtenu à champ nul varie d'un échantillon à l'autre et même parfois pour le même échantillon, d'une expérience à l'autre : ceci peut être dû aux variations thermiques brutales subies par l'échantillon, entre 20°K et la température ambiante. Les effets induits par le collage de l'échantillon sur le porte-échantillon ne sont pas exclus.

Comme nous l'avons signalé plus haut, nous n'observons pas de signal pouvant correspondre à une raie $2D_1$; par contre, nous observons clairement, sur la majorité des échantillons, une structure polarisée dont la position semble coïncider avec celle des raies P_3 observées pour les polycristaux. Dans le cas de la figure (IX, 1), cette raie aurait une polarisation partielle en π. Cependant, nous pouvons conclure, après étude de plusieurs échantillons, que cette polarisation est accidentelle et n'est pas liée à un axe cristallin donné, comme c'est le cas des raies quadrupolaires électriques. De plus, l'intensité du signal observé en M.P. varie fortement d'un échantillon à l'autre. Dans un cas donné, les structures et les dérives de signal ont été assez importants pour exclure toute analyse en présence du champ magnétique. Il est donc naturel de conclure que cette raie P_3 n'apparaît que pour des raisons accidentelles, telles que les tensions internes.

Nous observons en outre, un signal en M.P., au niveau des raies D_2 ($3D_2$ essentiellement) qui semble prouver que cette raie à une polarisation inverse de celle des raies S et D_1. Cependant, les signaux de $3P_3$ et $3D_2$ interférant, il est difficile de conclure.

Pour compléter, nous signalerons l'existence de deux raies faibles, notées $3D_3$ et $3D_4$, qui sont situées entre $3D_2$ et 4S.

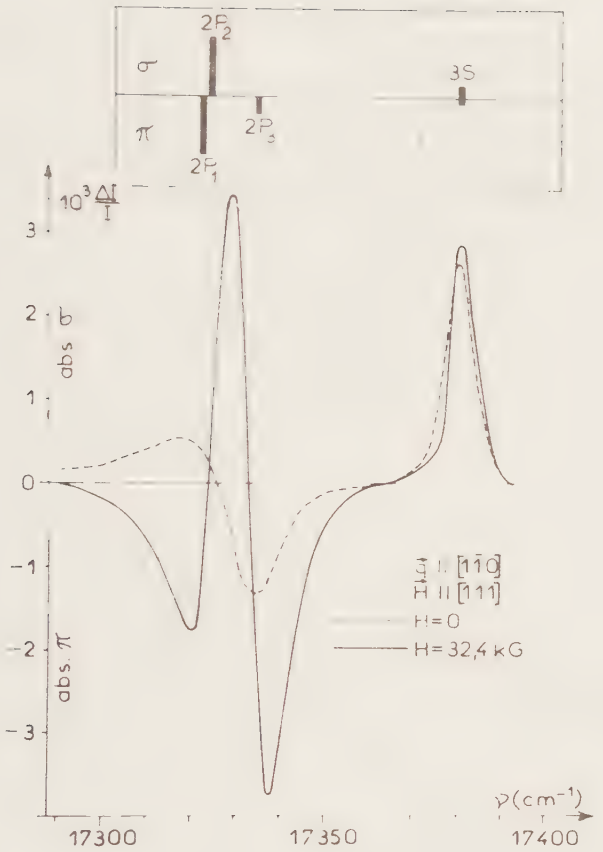


FIGURE IX,1.

Modulation de la polarisation pour un échantillon,d'épaisseur 75 µm, observé suivant la direction [1$\bar{1}$0]. Un signal ΔI/I positif correspond à une absorption plus forte dans la polarisation σ que dans la polarisation π. En médaillon : schéma de décomposition préconisé en présence du champ.

Ces raies n'ont été observées à champ nul que sur plaque, avec des conditions de pose particulières.

En conclusion, nous remarquerons la complexité du spectre à champ nul. Ceci est dû, en partie à la forte dégénérescence des raies D, et à la présence de défauts cristallins. Ceux-ci induisent des effets qui semblent partiellement isotropes (sur les raies S par exemple) et partiellement anisotropes (raies P_3). Ces défauts provoquent des hybridations de fonction d'onde, ce qui peut expliquer, par exemple, la loi anormale de variation des facteurs f des raies S en fonction du nombre quantique n.* Cependant, la perturbation induite n'est pas suffisante pour détruire les symétries prévues par la théorie et l'on observe pour les raies S et D_1 des polarisations (partielles) qui sont systématiquement en accord avec la théorie.

De même la position des raies de structure fine ne semble pas varier beaucoup d'un échantillon à l'autre. Ceci tend à prouver que la levée de dégénérescence des niveaux D n'est pas due aux défauts cristallins, mais est un phénomène intrinsèque du corps étudié. Il est donc vraisemblable que la dégénérescence des niveaux P soit également partiellement levée dans un cristal "parfait". Ce résultat est particulièrement important pour le choix ultérieur d'un modèle théorique de décomposition des raies P en présence du champ.

IX, 2 - SPECTRES MAGNETO-OPTIQUES : GENERALITES

Nous observons sur les monocristaux des effets tout à fait analogues à ceux qui ont lieu dans les échantillons polycristallins, mais avec une précision expérimentale moindre dans certains cas.

La décomposition des raies P à le même degré de complexité. Nous observons également un déplacement du centre de gravité des raies P vers les hautes énergies, l'intensité de l'absorption se déplaçant des composantes de faible énergie vers les composantes de haute énergie d'un même niveau P.

* Les facteurs f devraient varier approximativement en n^{-3} (cf. chapitre I). Ceci ne correspond pas à l'expérience, comme on le constate à partir des valeurs données p.115.

Dans le continuum, des oscillations sont également observées, en présence du champ, mais en nombre plus faible que pour les polycristaux. Ceci peut être dû à une perte de sensibilité, causée par la trop forte épaisseur des cristaux, et à la moins bonne qualité de surface.

Sur plaque, nous avons une sensibilité comparable à celle atteinte pour les échantillons polycristallins, au niveau de 2P, 3P et 4P, mais les observations dans la région 5P, 6P, ect... sont moins bonnes. En M.P. nous obtenons des signaux intenses mais peu exploitables à bas champ (0 - 10 kG), en raison des signaux "parasites" observés à champ nul.

Pour caractériser les effets globaux que nous observons, nous avons reproduit différents spectres. La figure (IX, 2) montre, en particulier, un densitogramme obtenu à 32 kG dans les polarisations Π et σ. On remarquera la décomposition "anormale" de la raie 4P. Les figures (IX, 3 et 4) donnent les spectres de M.P. pour deux géométries différentes. On notera la forte intensité du signal qui présente des structures identiques mais inversées dans les deux cas. Il est facile de constater que la figure (IX, 3) présente une forte analogie avec la figure (VIII, 21).

La position des différentes composantes résolues est reportée sur les figures (IX, 5 - 7), pour différentes géométries. Enfin, la figure (IX, 8) indique les schémas de décomposition des raies P, tels que nous les observons sur plaque. Le phénomène le plus surprenant y apparaît très clairement : c'est l'anisotropie de l'effet du champ magnétique. Ce résultat était connu depuis les expériences de Gross et al.[7], mais n'avait pas été observé à bas champ.

Nous analyserons par la suite, les résultats obtenus pour 2P et 3P d'une part, et pour les autres raies, d'autre part.

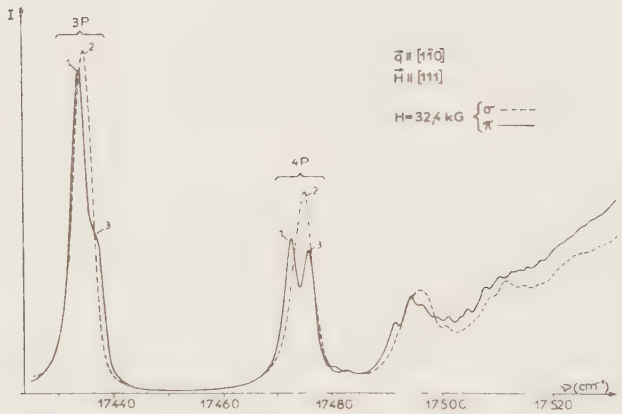


FIGURE IX,2.

Densitogrammes de la série jaune. Le champ magnétique est parallèle à un axe d'ordre trois. L'épaisseur de l'échantillon est de 75 µm.

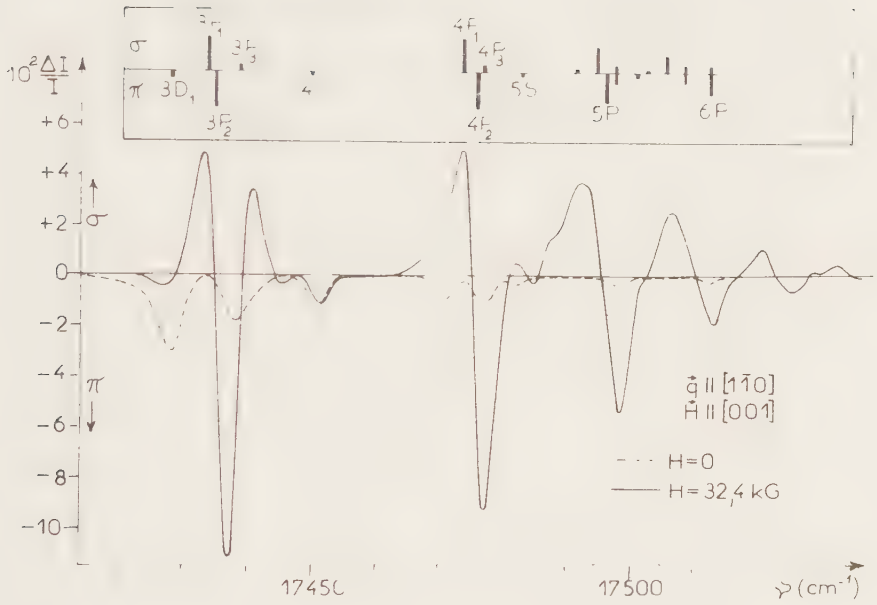


FIGURE IX,3.

Modulation de la polarisation, pour un échantillon de 100 µm d'épaisseur observé suivant la direction $[1\bar{1}0]$. Un signal $\Delta I/I$ positif correspond à une absorption plus forte dans la polarisation σ que dans la polarisation π. En médaillon : schéma de décomposition préconisé en présence du champ magnétique.

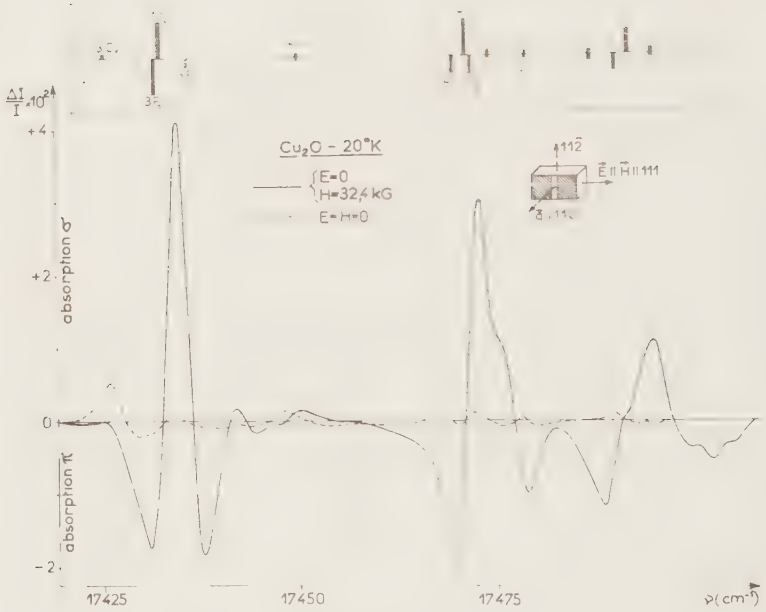


FIGURE IX,4.

Modulation de la polarisation pour un échantillon, d'épaisseur 75 µm, observé suivant la direction [1$\bar{1}$0]. En médaillon : schéma de décomposition préconisé.

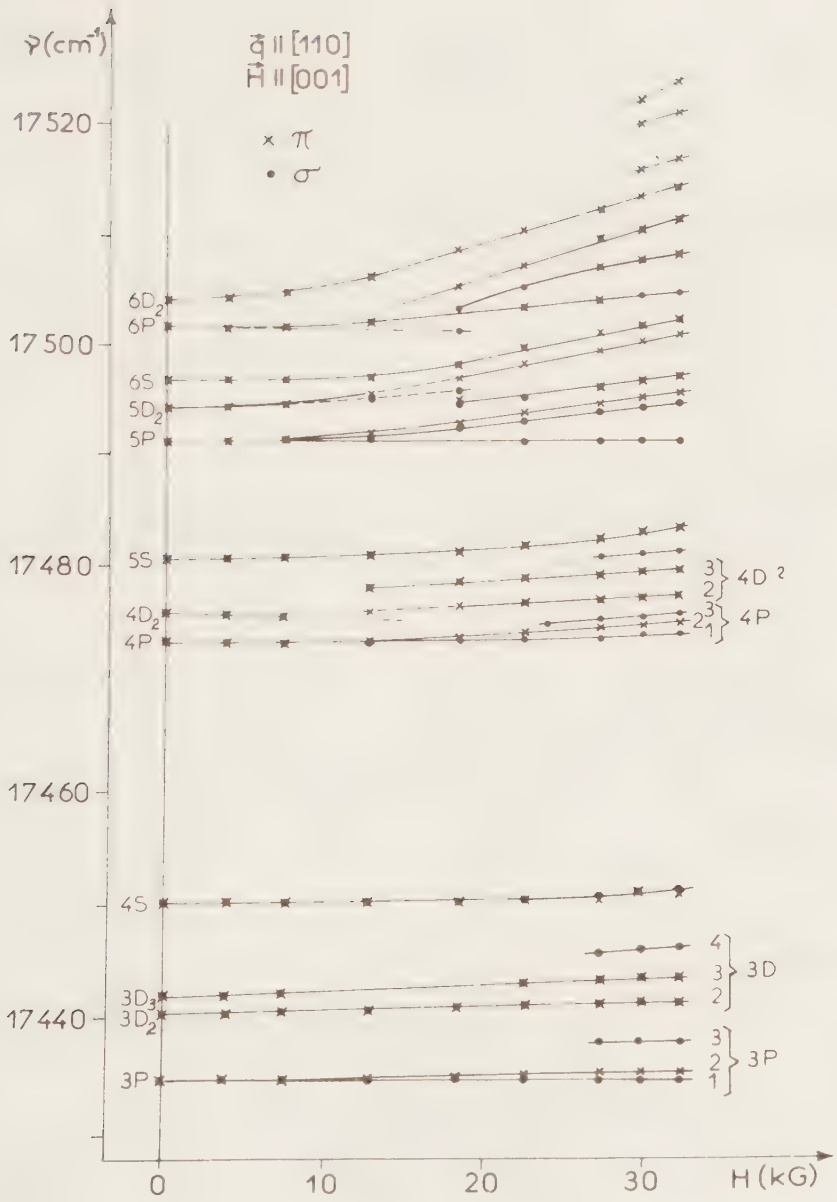


FIGURE IX,5.

Position des raies de la série jaune dans le cas H//[001], d'après les observations spectrophotographiques.

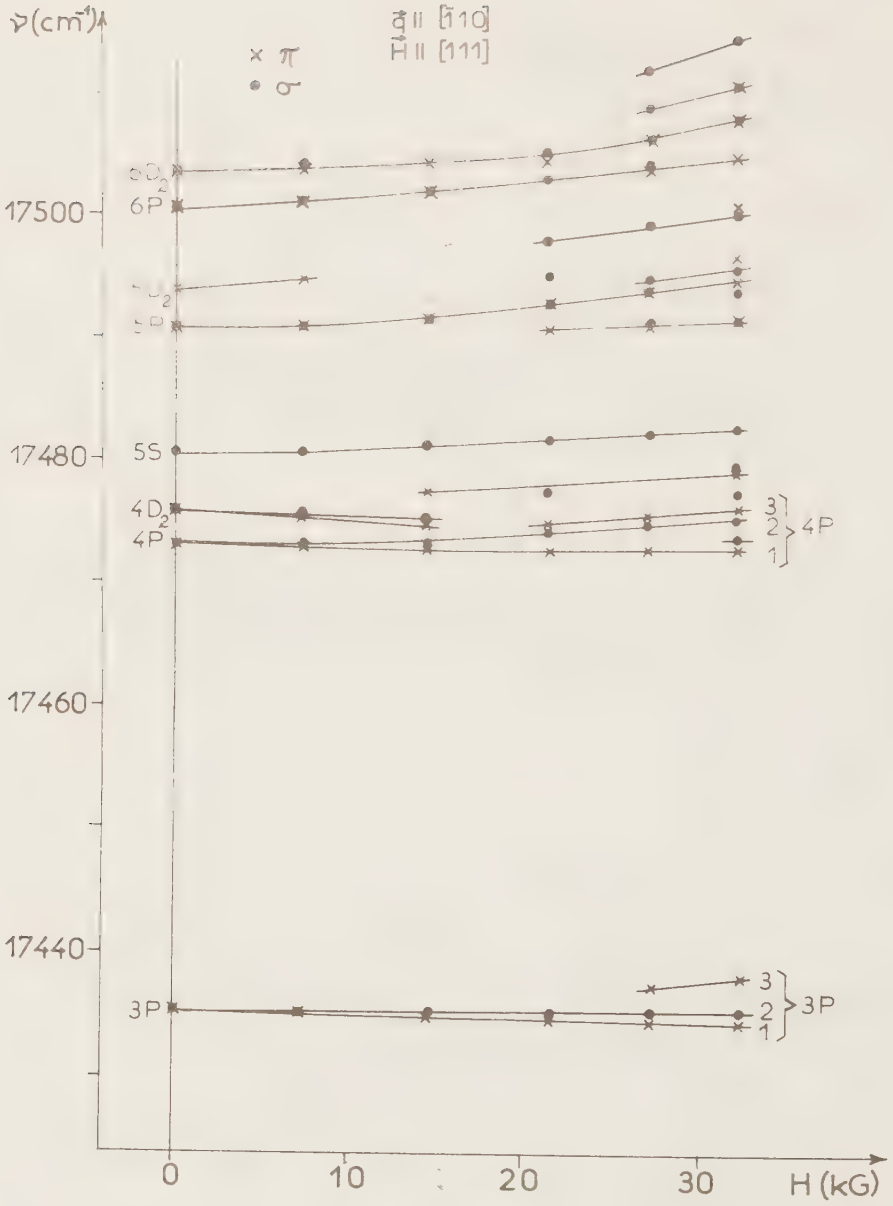


FIGURE IX.6.

Position des raies de la série jaune dans le cas H//[111], d'après les observations spectrophotographiques.

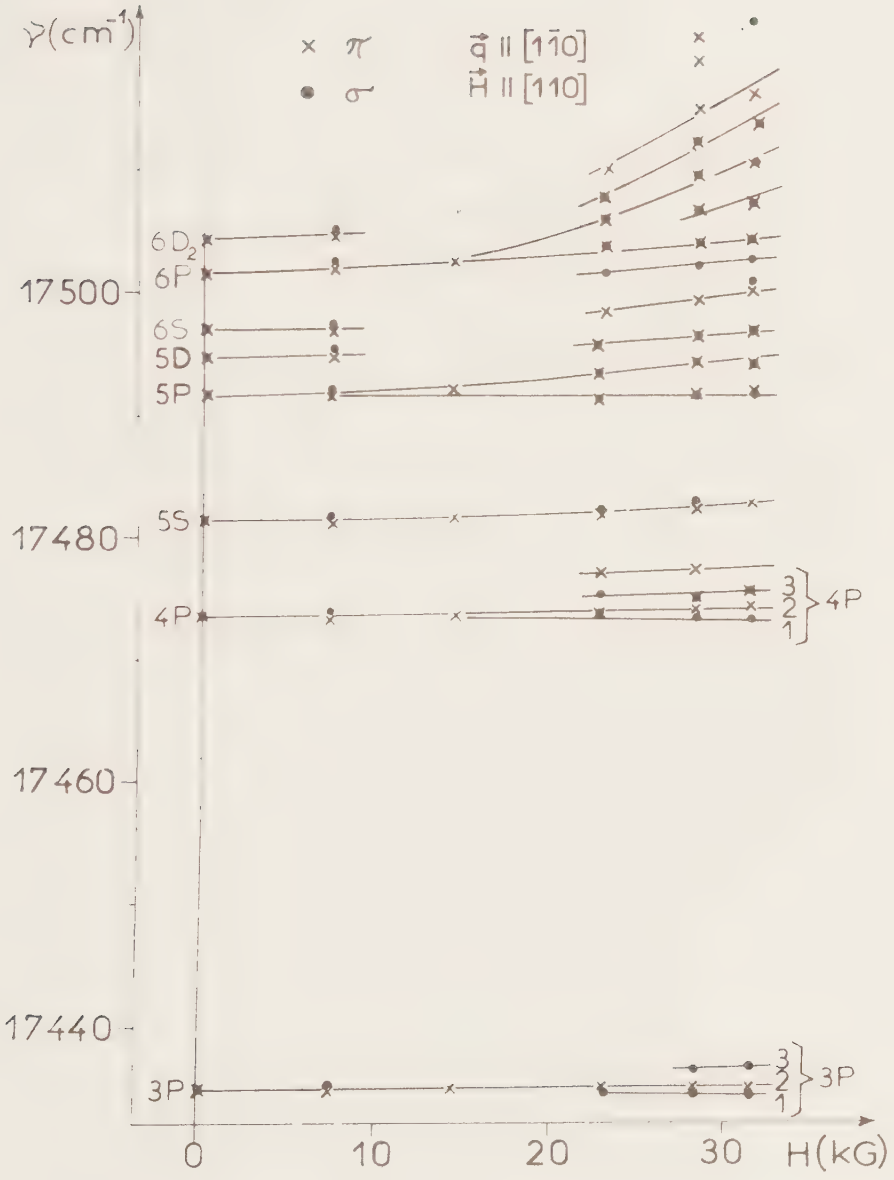


FIGURE 14.7.

Position des raies de la série jaune dans le cas H//[110], d'après les observations spectrophotographiques.

IX, 3 - RAIES 2P ET 3P EN PRESENCE DU CHAMP MAGNETIQUE

IX, 3, 1 - Schéma de décomposition

Nous insisterons sur ces raies pour les raisons suivantes :

i) leur décomposition est simple et bien observée. Il est nécessaire de bien la comprendre avant d'aborder l'étude des raies 4P, 5P, ect ... qui sont notablement plus compliquées;

ii) nous avons vu (chapitre II) que l'étude théorique n'est simple que dans deux cas : l'approximation des champs "faibles" et celle des champs "forts". Le premier de ces deux cas ne peut s'appliquer, qu'à des raies encore faiblement perturbées par le champ, ce qui n'est le cas que de 2P et 3P, dans notre domaine d'étude.

La raie 3P est observée dans de meilleures conditions que 2P. Les observations spectrographiques nous permettent d'établir le schéma (IX, 8) : la raie est décomposée en un triplet ($3P_1$, $3P_2$, $3P_3$) comme pour un polycristal. La polarisation de ces raies change avec l'orientation du champ par rapport aux axes cristallins Cependant, on observe systématiquement :

a) que la raie de plus grande énergie, notée $3P_3$ est considérablement plus faible que les raies $3P_1$ et $3P_2$. Sa position extrapolée à champ nul ne semble pas coïncider avec celle de la raie 3P;

b) la raie de plus faible énergie ($3P_1$) a la même polarisation que la raie $3P_3$. La raie $3P_2$ a la polarisation complémentaire

c) l'écart entre $3P_1$ et $3P_2$ est très faible;

d) l'aire du signal différentiel $\frac{\Delta I}{I}$ obtenu en M.P. est nulle.

Ces observations ont été faites pour les orientations du champ reportées sur la figure (IX, 8) ainsi que dans le cas $\vec{H} \parallel [1,1,2]$ où nous obtenons un spectre comparable à celui du cas $\vec{H} \parallel [1,1,1]$. Un exemple de résolution du doublet P_1 - P_3 est donné sur la figure (IX, 9).

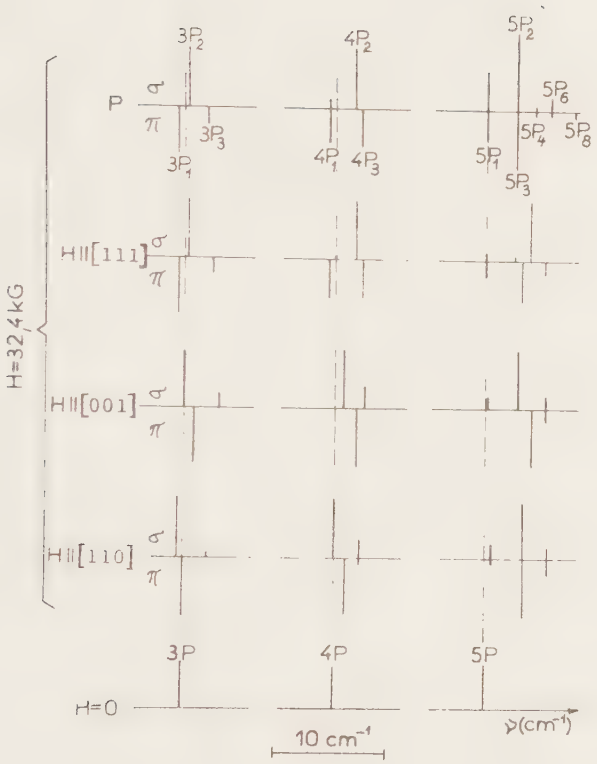


FIGURE IX,8.

Schémas de décomposition des raies 3P, 4P et 5P de la série jaune, en présence d'un champ de 32 kG, d'après les observations spectrophotographiques. L'observation a lieu suivant la direction [1$\bar{1}$0] pour les monocristaux. Le schéma supérieur est obtenu pour des polycristaux.

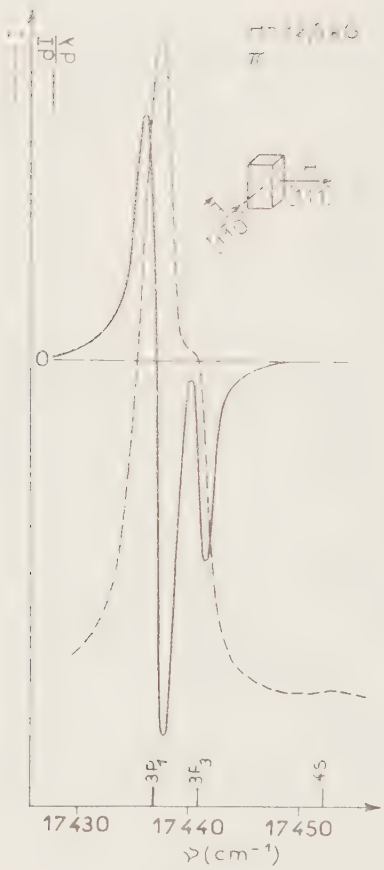


FIGURE IX,9.

Densitogrammes de la raie 3P (en pointillé : densitogramme normal, en trait plein : densitogramme différentiel).

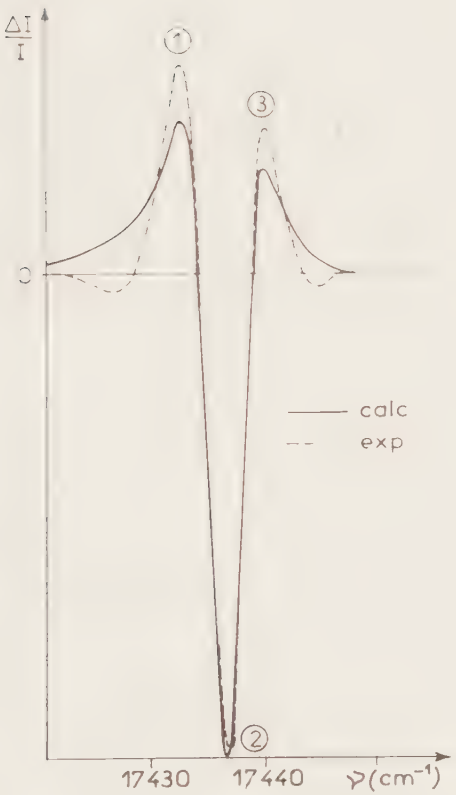


FIGURE IX.10.

Courbe expérimentale (exp.) ΔI/I obtenue en M.P. dans le cas H//[100] au niveau de la raie 3P, et courbe calculée (c) en supposant un schéma de décomposition en trois raies (P_1,P_2,P_3) de profil identique.

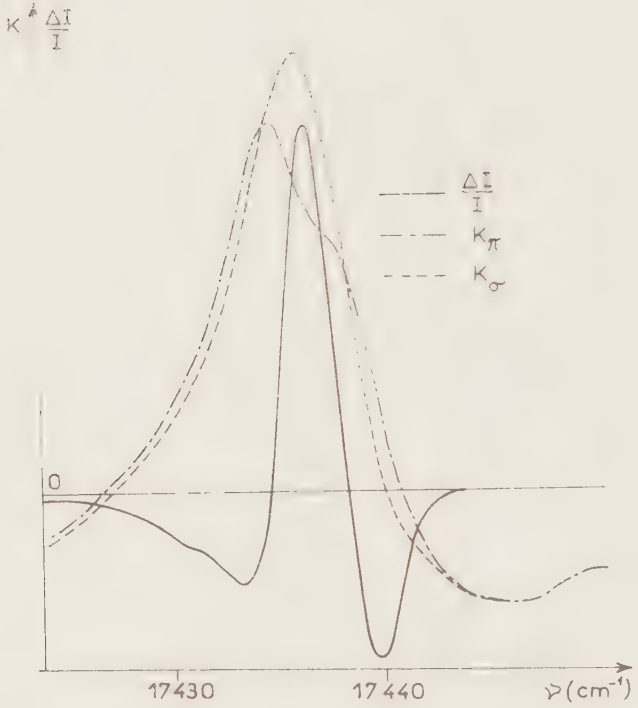


FIGURE IX,11.

Courbe expérimentale ΔI/I obtenue en M.P. dans le cas H//[112] au niveau de la raie 3P, et coefficients d'absorption calculés K_π et K_σ. La quantité $K_\pi - K_\sigma$ est proportionnelle à ΔI/I.

Nous noterons que le doublet P_1 - P_2 n'est jamais observé sur un même densitogramme. Nous mesurons en effet la position des raies principales dans les deux polarisations Π et σ et trouvons, en présence de champs de 20 à 30 kG, une différence systématique. En effectuant des poses assez longues, les raies apparaissent assez étroites pour que cette différence soit bien observable. D'autre part, les expériences effectuées sur les polycristaux en champ fort montrent sans ambiguïté l'existence du doublet P_1 - P_2.

IX, 3, 2 - Analyse des résultats obtenus en M.P.

L'analyse du spectre obtenu en M.P. semble confirmer les schémas de la figure (IX, 8). Mais, comme pour un polycristal, on pourrait analyser les signaux de M.P. au niveau de 3P, à l'aide de la décomposition de la figure (VIII, 26). Mais les résultats spectrographiques sont assez nets pour nous permettre d'exclure une telle décomposition. Il est cependant nécessaire de vérifier avec précision que le signal observé en M.P. correspond- bien à la décomposition en trois raies (P_1 , P_2 , P_3) que nous préconisons. Pour cela, on essaie de reconstituer analytiquement le signal $\frac{\Delta I}{I}$ de la M.P. . Admettons par exemple que P_1 et P_3 soient observés dans la polarisation Π et notons ν_1 , ν_2 , ν_3 les positions des maxima de ces trois raies. Nous définirons les coefficients d'absorption :

$$K_i(\nu - \nu_i) \qquad i = 1, 2, 3,$$

et calculerons :

$$K_1(\nu - \nu_1) - K_2(\nu - \nu_2) + K_3(\nu - \nu_3)$$

qui est à comparer au signal expérimental. Pour approcher le mieux possible ce signal, on peut jouer sur les paramètres suivants :

i) la position relative des raies P_i , que nous connaissons cependant approximativement d'après les expériences sur plaques photographiques,

ii) l'aire A_i des raies P_i , sachant que :

$$A_2 = A_1 + A_3$$

puisque l'aire du signal $\frac{\Delta I}{I}$ est nulle. De plus nous avons pu vérifier que A_2 est égale à l'aire de la raie P à champ nul,

iii) la forme des raies P_i . Nous supposerons que les trois raies ont un profil lorentzien, que l'on peut caractériser par deux paramètres : l'un ($\Delta\nu_i$) relatif à la largeur, l'autre (Δ_i) à l'assymétrie. Des expériences complémentaires nous permettent de déterminer approximativement les paramètres relatifs à P_1 et P_2.

En fin de compte, nous disposons cependant de neuf paramètres ajustables dans des domaines généralement peu étendus. Ces paramètres seront, par exemple :

$$\nu_2 - \nu_1$$
$$\nu_3 - \nu_1$$
$$A_3$$

$$\Delta\nu_1 \ , \ \Delta_1$$
$$\Delta\nu_2 \ , \ \Delta_2$$
$$\Delta\nu_3 \ , \ \Delta_3$$

En général, nous pourrons fixer $\Delta\nu_i$ et Δ_i en supposant que les raies P_i ont la même forme que la raie P à champ nul. En jouant sur les trois paramètres restants, nous pouvons relativement bien reproduire la courbe expérimentale. Un exemple en est donné sur la figure (IX, 10). Dans le cas précis de cette figure, l'accord n'est vraiment satisfaisant qu'au voisinage du minimum noté 2, et il existe vers les faibles énergies une différence sensible entre les courbes, due au fait que nous négligeons la raie $3D_1$ dans le calcul. Les valeurs des paramètres $(\nu_2 - \nu_1)$, $(\nu_3 - \nu_1)$ et A_3 utilisés dans le calcul sont en bon accord avec celles que l'on peut estimer à partir des résultats spectrographiques.

En utilisant tous les paramètres ajustables qui sont à notre disposition, nous pouvons obtenir un accord parfait entre la courbe expérimentale et la courbe calculée. Un exemple en est donné sur la figure (IX, 11), où nous avons représenté des courbes d'absorption dans les polarisations σ et Π, dont la différence est proportionnelle à la courbe expérimentale $\frac{\Delta I}{I}$ obtenue à 32 kG dans le cas $\vec{k} \parallel \vec{H}$ ($k \perp z$).

Les effets du champ ont été exagérés pour la visualisation, mais sont tout à fait conformes à ceux que nous observons. A partir de courbes comme celles de la figure (IX, 11), nous pouvons déterminer tous les paramètres ajustables cités plus haut. Les valeurs que nous avons obtenues sont toujours en bon accord avec les valeurs estimées par ailleurs. Cependant, comme l'on n'est jamais certain de l'unicité de ces "solutions", nous estimons qu'elles sont affectées d'erreurs relatives de 25% environ. Retenons donc que les résultats de M.P. sont conformes aux résultats obtenus par la méthode spectrographique et que certaines valeurs numériques peuvent en être déduites avec une précision acceptable.

IX, 3, 3 Anisotropie de l'effet du champ

L'anisotropie de l'effet du champ apparaît clairement en M.P. On notera, par exemple, une inversion du signal au niveau des raies P quand le champ passe de la direction (0,0,1) à la direction (1,1,1). Pour caractériser cet effet nous avons calculé les quantités $(K_\sigma - K_\Pi)$, correspondant aux extréma notés 1, 2 et 3 sur la figure (IX, 10), pour différentes orientations du champ magnétique. Ce dernier étant toujours perpendiculaire à la direction de la lumière (1,1,0) peut être caractérisé par l'angle $(\vec{O}_z, \vec{H}) = \varphi$ de la figure (IX, 12). Il est suffisant, pour des raisons de symétrie, d'étudier un domaine de 90°. La figure (IX, 13) montre la variation des quantités $(K_\sigma - K_\Pi)$ calculées aux extréma définis plus haut. Pour permettre de situer les valeurs reportées sur cette figure, indiquons que le coefficient d'absorption maximum de 3P est de 270 cm^{-1}.

On remarque, sur la figure (IX, 13) que l'inversion du signal a lieu aux environs de $\varphi \simeq 25°$. Quand on approche de $\varphi \simeq 90°$, le signal s'affaiblit et la précision des mesures décroît. En particulier, nous n'avons pas pu obtenir en M.P. de résultats nets pour $\vec{H} \parallel [1,1,0]$, le signal en présence du champ étant d'intensité comparable à celle du signal à champ nul (figure IX, 14). Les analyses spectrographiques effectuées sur les mêmes échantillons révèlent l'existence de la raie P_3 dans la polarisation σ, mais avec une intensité moindre que pour les autres géométries étudiées (figure IX, 8).

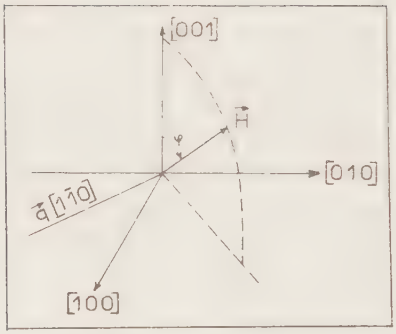


FIGURE IX,12.

Définition de l'angle φ déterminant la direction du champ magnétique par rapport aux axes cristallins.

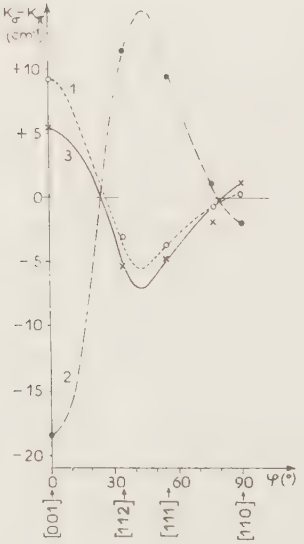


FIGURE IX,13.

Variation de l'intensité des extrêma observés en M.P. sur la raie 3P en fonction de l'angle φ défini sur la figure IX, 12.

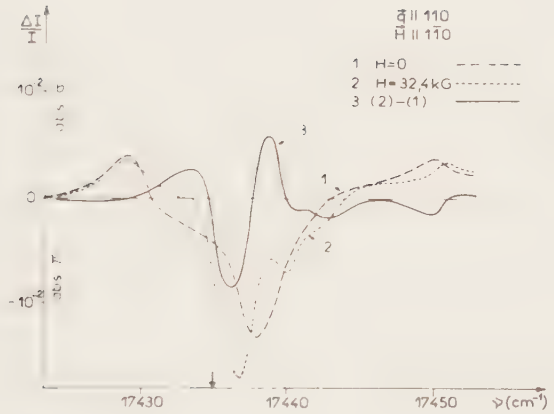


FIGURE IX,14.

Modulation de la polarisation au niveau de 3P pour un échantillon de 140 µm d'épaisseur observé suivant [110]. Le champ magnétique est parallèle à [1$\bar{1}$0]. La position de la raie 3P, à champ nul, est indiquée par une flèche.

On observe enfin, quand l'orientation du champ varie, une variation des intensités relatives des différents maxima : ceci peut être attribué à des variations de la forme des raies. Il est d'ailleurs très possible que les raies notées P_1 et P_2 soient structurées, ce qui expliquerait qu'elles soient légèrement plus larges en présence du champ que la raie P à champ nul, comme nous l'observons dans la majorité des cas.

IX, 3, 4 - Raie 2P

Les résultats obtenus sur la raie 2P sont en tout point comparable à ceux de 3P : on observe systématiquement au niveau des deux raies des signaux de forme comparable, mais d'intensité moindre pour 2P (figures IX, 1 - 4). La précision des mesures est donc inférieure dans le cas de cette raie. Mais on observe clairement un comportement des extréma comparable à celui de la figure (IX, 13). On peut en conclure que la décomposition de 2P est identique à celle de 3P.

Pour une géométrie donnée, l'intensité des signaux varie quadratiquement avec le champ. Ceci est aisément observé pour 3P dans le domaine 20 - 30 kG (sauf pour $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 0]$) et semble s'appliquer également à 2P. Ce résultat peut être interprété à l'aide de variations quadratiques de l'écart $P_1 - P_2$ et de l'intensité de la raie P_3 , les positions du centre de gravité de P_1 , P_2 et de P_3 variant peu. Cette interprétation a déjà été donnée pour les polycristaux et est étayée par les observations faites au niveau de 4P (à bas champ) et de 2P et 3P en champ fort.

IX, 3, 5 - Données numériques

Terminons cette étude en précisant quelques valeurs numériques résultant de l'analyse des spectres obtenus en M.P. La raie 3P à un coefficient d'absorption maximum de 270 cm^{-1}, une demi-largeur de 9,5 cm^{-1} et un facteur f de $1{,}1.10^{-6}$ par cellule élémentaire à champ nul. A 30 kG, et pour $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 0]$ et $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 2]$, l'écart

entre P_1 et P_2 est de $\simeq 0{,}25\ cm^{-1}$ et le facteur f de $3P_3$ est de $\simeq 1{,}3.10^{-8}$. Dans le cas $\vec{H} \parallel [0\ 0\ 1]$ l'écart $P_1 - P_2$ est de $\simeq 0{,}50\ cm^{-1}$ et le facteur f de P_3 est de $\simeq 1{,}50.10^{-8}$. Ces valeurs sont données avec une précision de l'ordre de 25%. La position de $3P_3$, extrapolée à champ nul varie sensiblement d'un échantillon à l'autre, et se situe à $(3 \pm 0{,}5)\ cm^{-1}$ de 3P.

Pour 2P, le coefficient d'absorption maximum est de $180\ cm^{-1}$, la largeur à mi-hauteur de $30\ cm^{-1}$, et le facteur f de 3.10^{-6}, à champ nul. A 30 kG et pour $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 1]$ et $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 2]$, nous estimons l'écart $P_1 - P_2$ à $0{,}05\ cm^{-1}$ et le facteur f de P_3 à 6.10^{-9}. Ces valeurs sont sensiblement supérieures dans le cas $\vec{H} \parallel [1\ 0\ 0]$. L'écart entre 2P et $2P_z$ est de $(10 \pm 2)\ cm^{-1}$, à champ nul.

IX, 4 - ETUDES MAGNETO-OPTIQUES DES RAIES 2P ET 3P : RESULTATS DE GROSS et al[7].

Les seuls résultats complets obtenus sur des monocristaux ont été publiés par Gross et al. en 1962. Ils révèlent clairement l'anisotropie de l'effet du champ. Les seuls résultats nets concernent les raies 2P et 3P, les autres raies étant mal observées par manque de résolution et sans doute à cause de la trop grande épaisseur des cristaux.

La figure (IX, 15) montre la décomposition des raies 2P et 3P pour des champs intenses allant jusqu'à 140 kG. Les auteurs indiquent que la décomposition observée dans le cas $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 1]$ est semblable à celle obtenue pour $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 0]$. On remarquera que les décompositions ne sont bien observées que pour des champs de 120 à 140 kG.

Le comportement de la raie 3P dans le cas $\vec{H} \parallel [1\ 0\ 0]$ est celui que nous pouvons prévoir d'après nos résultats (figure IX, 8): la raie P_3, qui apparaît faiblement en σ à 30 kG augmente avec le champ et les raies P_1 et P_3 ont des intensités comparables en champ fort. De même l'écart $P_1 - P_2$ augmente. Comme dans le cas des polycristaux les raies P_2 et P_3 sont voisines pour des champs suffisamment élevés (figure VIII, 6).

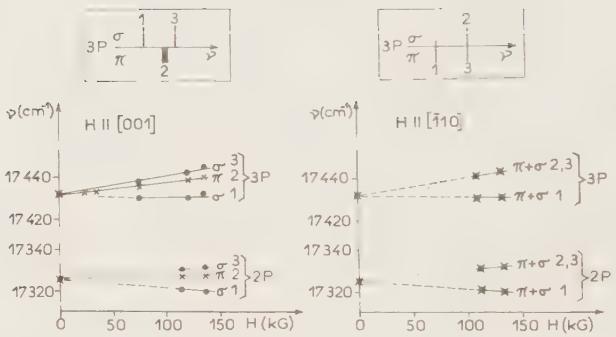


FIGURE IX,15.

Décomposition des raies 2P et 3P de la série jaune, d'après Gross et al.[7]. Les décompositions obtenues pour H// [111] et H// [$\bar{1}$10] seraient semblables d'après ces auteurs.

De même, en extrapolant la décomposition de 3P que nous observons à 30 kG pour $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 1]$, (figure IX, 8) on obtient la décomposition observée par Gross pour $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 0]$ et $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 1]$. Cette décomposition est semblable à celle que nous obtenons pour 4P à 30 kG et pour $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 1]$.

Mais nos résultats diffèrent de ceux de Gross dans le cas $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 0]$. Rappelons cependant que nos résultats ne sont pas très précis dans ce cas particulier. Il est possible que nous ayons à faire à un cristal trop perturbé pour que l'effet du champ soit intrinsèque dans notre domaine d'étude. A 120 ou 140 kG il est probable que la perturbation apportée par le champ magnétique soit la perturbation principale et donne un effet pratiquement indépendant de la qualité du cristal.

IX, 5 - RAIES nP (n > 4) EN PRESENCE DU CHAMP MAGNETIQUE

On rencontre avec ces raies des problèmes que nous avons déjà évoqués pour les polycristaux. On distingue un nombre important de composantes, dans des intervalles de longueur d'onde restreints, et il est difficile de suivre leur comportement.

Les raies de structure fine (raies D en particulier) posent également un problème. L'étude des spectres en M.P. ne peut pas apporter de renseignements importants, les décompositions étant trop complexes. On doit se contenter de vérifier que le signal obtenu est en accord avec la décomposition observée sur plaque (figures V, 3 et 4).

Comme nous l'avons déjà noté, la précision est moins grande au niveau de 5P, 6P, ect... dans le cas des monocristaux, que dans le cas des polycristaux. Pour cette raison il ne nous a pas été possible d'établir des schémas de décomposition applicables à toutes les raies P.

On peut remarquer cependant une forte analogie dans la décomposition de 3P et 4P (figure IX, 8) où trois composantes apparaissent systématiquement avec les mêmes dispositions relatives, et les mêmes

polarisations, quelle que soit la géométrie expérimentale. Nous avons vu par ailleurs que l'écart $3P_1 - 3P_2$ et que l'intensité de $3P_3$ augmentent avec le champ. En nous référant à la figure (IX, 8) on constate que la décomposition observée sur 4P est identique à celle que l'on attend de 3P, pour une valeur supérieure du champ. Il ne fait pas de doute que nous observons donc sur 2P, 3P et 4P la même décomposition, faisant intervenir des niveaux de même symétrie. Le champ agit cependant d'autant plus rapidement que le nombre quantique principal n est grand.

Notons enfin que l'on observe sur 4P l'apparition et le renforcement progressifs de $4P_3$ avec le champ. La position de $4P_3$ extrapolée à champ nul diffère de celle de 4P d'une valeur de l'ordre de 1 cm^{-1}. Tous ces résultats sont en accord avec les observations faites sur les polycristaux.

Au niveau de la raie 5P, on observe toujours (figure IX, 8) une raie de faible intensité, se déplaçant très peu avec le champ, et deux raies de forte intensité . Par analogie avec les notations utilisées pour les polycristaux on peut leur attribuer les notations $5P_1$, $5P_2$ et $5P_3$. Mais cette identification ne repose pas sur des observations très précises.

IX, 6 - RAIES DE STRUCTURE FINE ET SPECTRES EN PRESENCE DE CHAMPS ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES PARALLELES

Comme pour les polycristaux nous observons une décroissance des raies de structure fine quand le champ augmente. Dans certains cas ces raies disparaissent complétement (5D et 6S), par exemple, pour $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 0]$: (figure IX, 7) mais des raies de faible intensité apparaissent ensuite dans le même domaine spectral.

Afin de mieux comprendre le comportement des raies de structure fine, nous avons pensé appliquer un champ électrique. Ce dernier apporte en effet une perturbation de symétrie impaire qui ne lève pas les dégénérescences (au premier ordre), mais produit une hybridation des fonctions de parité opposées. Il en résulte une augmentation

de l'intensité des raies S et D, par interaction avec les niveaux $P(\Gamma_{1s})$. Ces faits ont été largement étudiés[4,6]. Le champ magnétique ayant au contraire une symétrie paire, ne provoque des hybridations qu'entre états de même parité (sous niveaux P par exemple). On peut donc penser que les effets individuels des deux champs sont nettement différents, le champ électrique produisant principalement un moyen commode d'augmenter l'intensité des raies S et D, et le champ magnétique agissant principalement sur les raies P. L'expérience a montré que ce schéma simple ne s'applique pas : on observe en effet de fortes modifications du spectre en présence des deux champs[8] et l'on remarque en particulier :

- une très forte "ignition" des raies S et D en présence des champs simultanés, ainsi qu'une ionisation des raies P de nombre quantique n élevé. On peut dire que le champ magnétique (même s'il est faible) renforce considérablement l'effet du champ électrique;

- une modification importante des structures créées par le champ magnétique est apportée par un champ électrique. On observera par exemple une diminution de $3P_3$ et une diminution de l'écart du doublet $4P_1$ - $4P_3$.

Ces effets sont assez surprenants. Il est nécessaire pour les expliquer d'avoir recours à une perturbation du second ordre, qui permet d'obtenir, par exemple, une ionisation des raies S et D proportionnellement à E^2 et EH. Mais les calculs que nous avons entrepris(*), n'ont pas été capables de rendre compte des phénomènes observés, et en particulier de la polarisation des raies S et D, qui est presque toujours faible quand les raies sont intenses.

La richesse des phénomènes observés, ajoutée à la richesse du spectre en présence du champ magnétique seul, complique considérablement l'étude. Un exemple en est donné sur la figure (IX, 16), en M.P., au niveau de 3P. En présence du champ mangétique seul, le signal peut être décrit à l'aide des composantes $3P_1$, $3P_2$ et $3P_3$. On observe en outre des structures négatives au niveau de $3D_1$ et 4S.

(*) Nous remercions le Professeur Haken qui nous a guidé dans ces calculs.

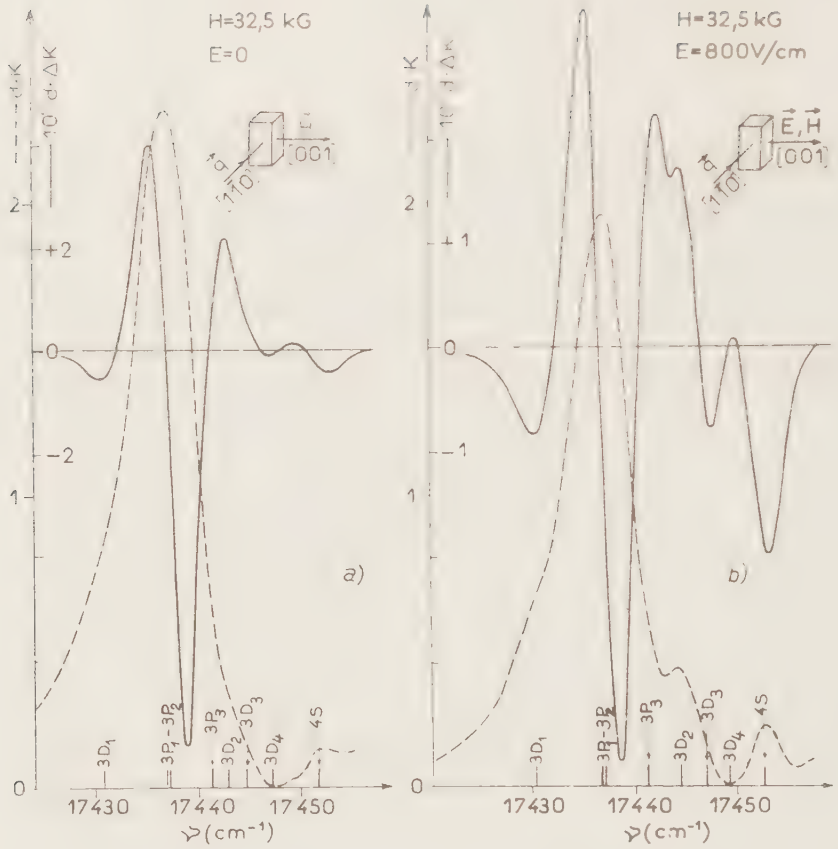


FIGURE IX,16.

Modulation de la polarisation de la raie 3P d'un échantillon d'épaisseur d = 100 µm :
a) en présence d'un champ magnétique.
b) en présence d'un champ magnétique et d'un champ électrique.
$\Delta K = K_\sigma - K_\pi$ représente la différence des coefficients d'absorption dans les polarisations σ et π.
On notera une différence d'echelle entre les figures a) et b).

En présence du champ électrique, on notera l'accroissement notable de $3D_1$, $3D_2$ et 4S, visible sur les spectres normaux (en pointillé).

Sur le spectre différentiel, les signaux dus à $3D_1$ et 4S sont renforcés, alors que D_2 donne naissance à une structure positive. Cette dernière interfère avec le signal dû à $3P_3$,et n'est visible que pour des champs électriques suffisamment forts qui déplacent $3D_2$ vers les grandes énergies. La courbe en S, due principalement au doublet P_1 - P_2 est également modifiée par le champ électrique et diminue globalement en intensité. Cet effet est assez difficile à analyser.

Au niveau des raies 4P, 5P, ect... on s'attend à des effets identiques. Mais les domaines de longueur d'onde qui entrent en jeu étant de plus en plus restreints, les raies ne peuvent pas toujours être résolues et leur étude devient inextricable.

Pour illustrer le renforcement des raies de structure fine, nous donnons la variation de l'intensité relative de la raie $3D_2$ en présence des champs électriques et magnétiques (figure IX, 17). Les mesures ont été effectuées sur des enregistrements classiques, en lumière non polarisée. On remarquera un effet de saturation, qui a sans doute pour origine (comme en présence de champs électriques seuls[3,9]) l'ionisation des raies P. On observe également une différence entre les cas où les champs sont parallèles et antiparallèles.

Nous donnons enfin sur la figure (IX, 18), l'intensité du signal différentiel de M.P. au niveau de la raie 4S, dans le cas $\vec{H} \parallel \vec{E} \parallel [1\ 0\ 0]$. A champ nul, et en présence du champ magnétique seul, la raie est polarisée en Π. Le champ électrique seul inverse cette polarisation. Mais on observe alors que la structure qui apparaît en σ est notablement plus large que la structure que l'on observe en Π à champ nul. En présence des deux champs on observe généralement une structure dans l'une des deux polarisations. Mais dans quelques cas le signal semble être composé d'une structure en σ, assez large, et d'une structure en Π plus fine et située à une énergie légèrement plus faible. Ceci est explicable par une décomposition de la raie 4S. Mais le comportement général du signal observé (figure IX, 18) n'est pas compris.

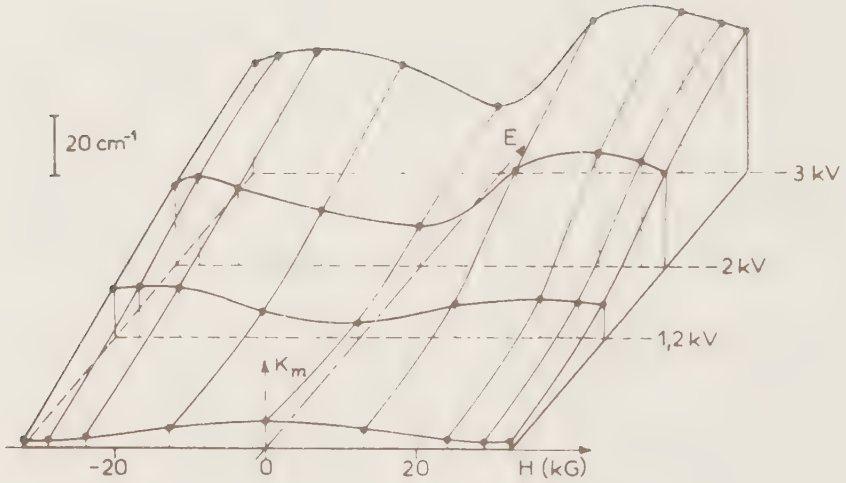


FIGURE IX,17.

Variation du coefficient d'absorption maximum de la raie $3D_2$ en présence de champs magnétique et électrique parallèles. Ceux-ci sont dirigés suivant [001]. L'observation se fait suivant [110]. L'épaisseur de l'échantillon est de 100 µm. La largeur de la raie est indépendante des champs, aux erreurs expérimentales près.

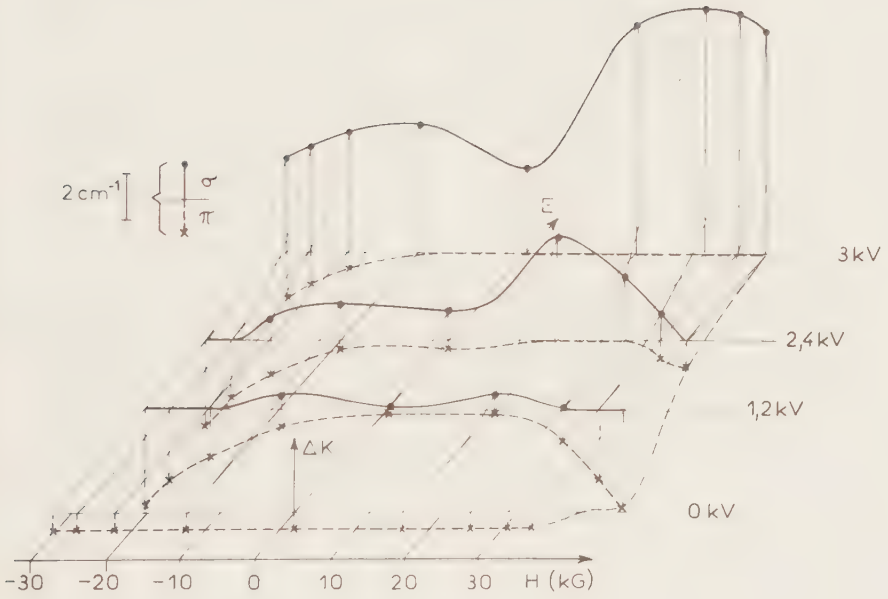


FIGURE IX,18.

Variations de l'intensité des extrémas observés au niveau de la raie 4S en présence de champs magnétique et électrique parallèles. Ceux-ci sont dirigés suivant [001]. L'observation se fait suivant [110]. L'épaisseur de l'échantillon est de 100 µm. Suivant la valeur des champs on observe une structure en σ (traits pleins) ou en π (pointillés), ou les deux simultanément.

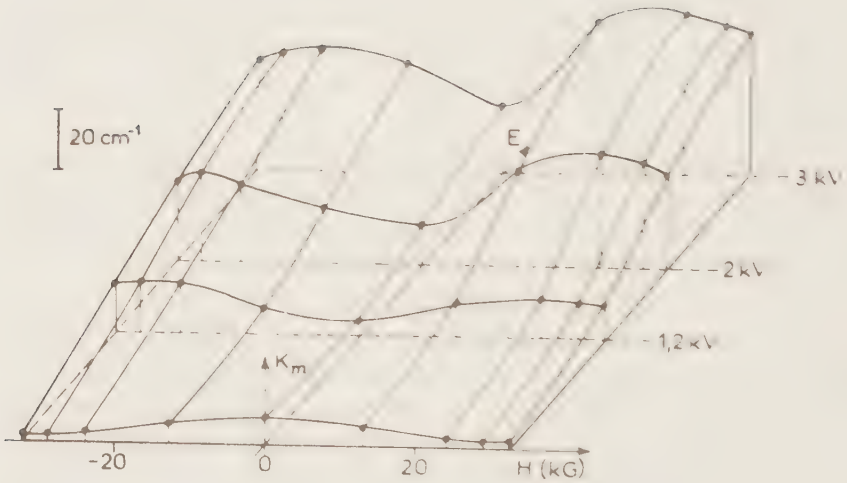


FIGURE IX.17.

Variation du coefficient d'absorption maximum de la raie $3D_2$ en présence de champs magnétique et électrique parallèles. Ceux-ci sont dirigés suivant [001]. L'observation se fait suivant [110]. L'épaisseur de l'échantillon est de 100 µm. La largeur de la raie est indépendante des champs, aux erreurs expérimentales près.

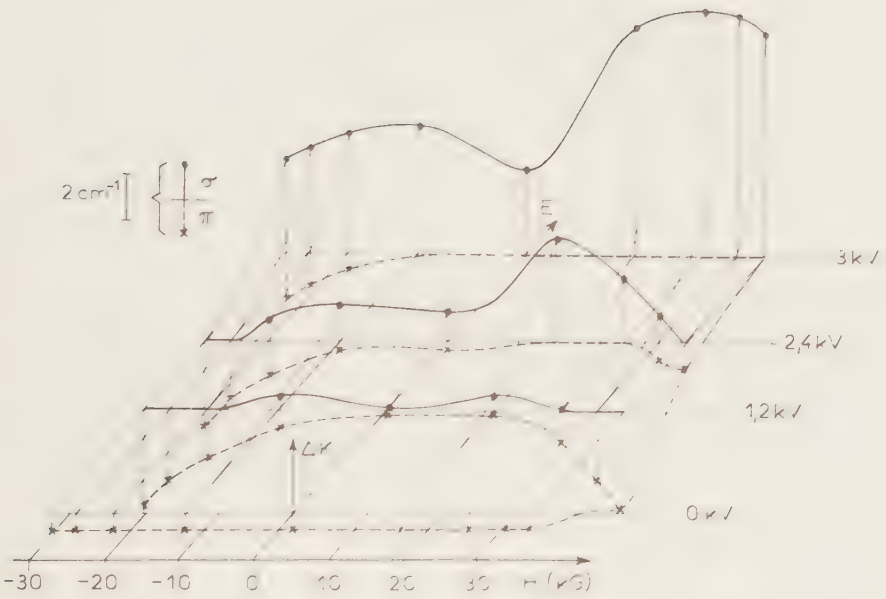


FIGURE IX.18.

Variations de l'intensité des extrémas observés au niveau de la raie 4S en présence de champs magnétique et électrique parallèles. Ceux-ci sont dirigés suivant [001]. L'observation se fait suivant [110]. L'épaisseur de l'échantillon est de 100 µm. Suivant la valeur des champs on observe une structure en σ (traits pleins) ou en π (pointillés), ou les deux simultanément.

La présente étude a cependant permis d'apporter quelques résultats intéressants. En champ électrique seul, la forte résolution a permis de bien suivre le comportement des raies 3D, et d'identifier la symétrie du niveau D_2 , qui est Γ_{12}^+[10]. La transition ayant lieu vers ce niveau est donc quadrupolaire électrique et donne à champ nul, une absorption anisotrope, que nous n'observons qu'imparfaitement. Pour les raies $3D_3$ et $3D_4$, une identification complète n'a pu être faite, mais on peut montrer que la symétrie de $3D_3$ ne peut être que $\Gamma_{15}^+ + \Gamma_{25}^+$. La symétrie de $3D_4$ ne peut être que $\Gamma_{12}^+ + \Gamma_{25}^+$[10].

En ce qui concerne les résultats magnéto-optiques, nous avons pu contrôler que les signaux observés en M.P. au niveau de 3P et 4P ne font pas intervenir les niveaux D (figure IX, 16 par exemple). Cependant, les ambiguïtés concernant la nature de certaines raies, observées en présence du champ (P_6 et P_8 dans le cas des polycristaux) n'ont pu être levées en raison de la trop grande complexité du spectre.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, la décomposition des raies 2P, 3P et 4P a été précisée, pour différentes géométries expérimentales. Cette décomposition est anisotrope et fait intervenir trois niveaux, notés P_1 , P_2 et P_3. Leur position varie légèrement avec la géométrie expérimentale, mais cette dernière détermine complètement la polarisation de l'absorption correspondant à P_1 , P_2 et P_3. Ces effets ont été observés par ailleurs[7] mais dans un autre domaine de champ et n'ont pu être expliqués. Nos données expérimentales sont donc précieuses, car elles révèlent, pour la première fois, l'existence d'un niveau (P_3) qui n'est pas confondu avec le niveau responsable de l'absorption à champ nul. Ce fait est indispensable pour comprendre le spectre et éventuellement, pour développer un modèle théorique.

La décomposition observée sur les monocristaux est comparable à celle des polycristaux (chapitre VIII), où trois niveaux sont

également observés pour 2P et 3P, dans le domaine 0 - 150 kG. Ceci nous permet, sans trop de risques, d'identifier certaines des raies que nous observons à 30 kG, aux raies observées par Gross à 150 kG. De cette manière, le spectre peut être suivi dans l'ensemble du domaine 0 -150 kG, ce qui favorise bien entendu la compréhension des résultats obtenus dans les deux cas.

Nous n'avons pas pu dégager, par ailleurs, une image très précise de la décomposition des raies de nombre quantique n élevé ($n \geqslant 5$), et du comportement des raies de structure fine. Nos résultats soulignent, s'il en était besoin, la grande complexité du spectre en présence d'un champ magnétique et plus encore en présence de champs magnétiques et électriques simultanés. Mais il est certain qu'une compréhension claire des effets observés sur 2P, 3P et 4P et de certains effets observés sur 3S, 4S et 3D, permettra une analyse ultérieure simplifiée des régions spectrales encore mal connues. En ce sens, nos résultats apportent des éléments expérimentaux importants de par leur précision et leur quantité.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IX

1) R.J. ELLIOTT, Phys.Rev., 124, 340 (1961)
V.I. CHEREPANOV et V.S. GALISHEV, S.P.S.S., 3, 790 (1961)

2) M. CERTIER, Thèse de 3ème Cycle - Strasbourg (1962) -
S. NIKITINE, J.B. GRUN et M. CERTIER, Phys.Kond.Materie, 1, 214 (1963)
E.F. GROSS et A.A. KAPLYANSKI, Dokl.Akad.Nunk.SSSR, 132, 98 (1960)

3) J.B. GRUN et S. NIKITINE, J.Phys.Radium, 23, 159 (1962)

4) J.L. DEISS, A. DAUNOIS et S. NIKITINE, Sol.St.Com., 7, 1417 (1969)

5) H. HAKEN, Communication privée

6) J.L. DEISS, Thèse d'Etat - Strasbourg (1970) -

7) E.F. GROSS, B.P. ZAKHARCHENYA et A.A. KAPLYANSKY, Proc.Int.Conf. on the Physicis of Semiconductors, Exeter (1962), p. 402
E.F. GROSS, A.G. ZHILICH, B.P. ZAKHARCHENYA, V.P. MAKAROV et A.I. SIBILEV, Sov.Phys.Sol.St., 5, 238 (1963)

8) A. DAUNOIS, J.L. DEISS, J.C. MERLE, C. WECKER et S. NIKITINE Proc.Int.Conf. on the Physics of Semiconductors, Varsovie (1972) p. 1402
J.C. MERLE, C. WECKER, A. DAUNOIS, J.L. DEISS et S. NIKITINE Surf.Sc., 37, 347 (1973)

9) R.J. OPPENHEINER, Phys.Rev., 31, 66 (1928)

10) A. DAUNOIS, Thèse d'Etat - Strasbourg (1974) -

PARTIE D

ETUDES MAGNETO-OPTIQUES DE LA SERIE JAUNE : INTERPRETATION

Le premier chapitre de cette partie (chapitre X) est consacré à une tentative d'interprétation des résultats observés en champ faible (0 - 30 kG) sur les raies 2P et 3P. Nous y effectuons un calcul de perturbations à l'aide d'un modèle à deux niveaux : le niveau Γ_{1s}^{-} , responsable de l'absorption à champ nul, et un niveau Γ_{2s}^{-} , correspondant à l'absorption notée P_3 dans les chapitres VIII et IX. Ce modèle simple est capable d'expliquer le phénomène le plus surprenant que nous ayons observé et qui concerne l'anisotropie de l'effet du champ magnétique. Il est en outre en accord quantitatif satisfaisant avec l'expérience.

Ce modèle est présenté dans un formalisme assez lourd (cf. chapitre II) et nécessite des développements relativement longs. Il reste cependant trop simple pour pouvoir rendre compte du détail des résultats expérimentaux. Nous discuterons de l'influence possible des effets que nous négligeons lors des calculs.

Le modèle théorique que nous développons ne doit cependant être considéré que comme une approche de solution. Par son principe, une théorie de perturbation n'a qu'un domaine d'application limité. En présence de champs magnétiques, son utilité peut en outre être mise en doute, car on effectue les calculs à l'aide des fonctions d'onde existant à champ nul. Or le champ peut les modifier assez fortement pour que les approximations utilisées ne soient pas valables, même en présence de champs "faibles". Une théorie rigoureuse nécessiterait des développements qui sortent largement du cadre de ce travail.

Nous discuterons ensuite (chapitre XI) des résultats expérimentaux concernant les spectres en "champs forts". La complexité des résultats ne permet pas une analyse précise de l'ensemble, mais certains éléments décisifs pour la compréhension générale des effets magnéto-optiques de la série jaune peuvent quand même être déduits.

CHAPITRE X

DECOMPOSITION D'UNE RAIE EN PRESENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE FAIBLE.

X, 1 - ETUDE QUALITATIVE

Les expériences décrites ci-dessus font apparaître clairement une décomposition à bas champ des raies 2P, 3P et 4P en trois composantes dont le schéma de polarisation dépend de l'orientation du champ par rapport aux axes cristallins. De plus, la position de l'une des composantes à champ nul (P_3), est différente de la position de la raie principale (P_1 , P_2).

Or nous savons qu'un état excitonique P, formé à partir des bandes Γ_7^+ et Γ_6^+ se transforme suivant la somme de représentations :

$$P \quad \Gamma_{15}^- + 2\Gamma_{25}^- + \Gamma_{12}^- + \Gamma_2^- \qquad (X, 1)$$

A champ magnétique nul, seules les transitions vers l'état Γ_{15}^- ont lieu. Le comportement des raies P en présence du champ magnétique dépendra fortement de la disposition relative des cinq niveaux dont les représentations apparaissent dans le développement (X, 1). On peut tout d'abord considérer deux cas extrêmes:

i) le niveau Γ_{15}^- est bien séparé des autres niveaux de (X, 1), comme l'ont supposé Gross et al[1]. On devrait observer un triplet "normal", quelle que soit la géométrie expérimentale[1],

ii) l'ensemble des niveaux (X, 1) est totalement dégénéré, comme l'a supposé Certier[2]. Cet ensemble a une dégénérescence totale de douze, dans le cas général. Sa décomposition serait anisotrope, comme on le constate en théorie des groupes (cf. paragraphe X, 2). La décomposition la plus simple observable dans la géométrie de Voigt (ou la direction de propagation de la lumière est perpendiculaire au champ) correspond au cas $\vec{H} \parallel [1,0,0]$: il n'y aurait alors que huit composantes (2Π et 6σ).

Aucun de ces modèles ne permet d'expliquer nos résultats expérimentaux, ni ceux de Gross et al [1].

Il est probable que la réalité se situe entre l'un des cas extrêmes considérés ci-dessus. Une dégénérescence accidentelle, comme celle envisagée par Certier semble peu réaliste. On peut penser, d'autre part, que les différents niveaux (X, 1) soient faiblement séparés, les excitons étant formés à partir de bandes isotropes. Le plus vraisemblable nous paraît de supposer que les écarts entre les différents niveaux (X, 1) soient du même ordre de grandeur que ceux existant entre les différentes raies nD_i décrites aux chapitres VIII et IX.

Dans ce cas, on peut essayer d'expliquer la décomposition des raies P en présence du champ en faisant intervenir les interactions entre les différents niveaux (X, 1).

Nous avons, dans Cu_2O, un exemple frappant des effets de l'interaction entre différents niveaux sous l'effet d'un champ électrique. Celles-ci interviennent entre les états P et certains des états S et D, et provoquent une ignition des raies S et D.

On peut également s'attendre à des effets d'ignition en présence d'un champ magnétique. Mais les règles de selection relatives à ce champ montrent que seules des raies à caractère P ou F peuvent en faire l'objet, comme nous le verrons plus tard. En ne considérant ici que les niveaux P de (X, 1), faiblement séparés entre eux, on s'attend à observer en présence de champs faibles (suivant la terminologie d'une théorie de perturbation) :

i) un triplet intense, correspondant au niveau Γ_{15}^-

ii) des raies issues des niveaux Γ_{25}^- , Γ_{12}^- et Γ_2^- , dont l'intensité augmente avec le champ. Dans le cas général ces raies pourraient donner neuf composantes. Mais elles ne seraient pas obligatoirement observables dans leur ensemble, pour une valeur donnée du champ : leurs intensités relatives peuvent être notablement différentes. On peut penser que la raie notée P_3, due à une ignition, corresponde à l'un des niveaux Γ_{25}^- , Γ_{12}^- ou Γ_2^-. Le caractère P de

cette raie est en effet prouvé expérimentalement. Nous savons également que le niveau P_3 est distinct du niveau $P_1 - P_2$ (Γ_{15}^-) à champ nul. Le comportement de P_3 devrait donc pouvoir s'expliquer en tenant compte des interactions entre $P_1 - P_2$ d'une part et P_3 d'autre part.

Nous étudierons en détail dans la suite les interactions mentionnées ci-dessus. Nous savons (cf chapitre II) que l'effet du champ magnétique peut être décrit à l'aide des opérateurs paramagnétique H_1 et diamagnétique H_2, définis par les relations (II, 15) et (II, 16). Nous étudierons séparément les effets dus à chacun de ces opérateurs.

X, 1, 1 - Effet paramagnétique

Considérons tout d'abord l'opérateur H_1. En physique atomique il obéit aux règles de sélection :

$$n_i - n_j = \ell_i - \ell_j = m_i - m_j = 0 \qquad (X, 2)$$

et ne provoque donc pas d'hybridation entre états i et j distincts. Il est responsable de l'effet Zeeman, donnant lieu à une décomposition d'un niveau i en $2\ell_i + 1$ composantes, se déplaçant dans le champ proportionnellement à $m_i H$.

Pour les excitons, les règles de sélection (II, 2) se réduisent à :

$$n_i - n_j = \ell_i - \ell_j = 0 \qquad (X, 3)$$

et s'appliquent aux fonctions enveloppes.

L'effet de H_1 est double. Il est responsable d'une part d'un effet Zeeman qui lève au moins partiellement la dégénérescence des niveaux excitoniques. Pour un niveau de représentation Γ_x donné, on peut aisément contrôler s'il y a ou non levée de la dégénérescence. On effectuera le produit direct $\Gamma_x \times \Gamma_{15}^+$, où Γ_{15}^+ est la représentation de l'opérateur H_1 dans le groupe O_h. Si Γ_x apparaît dans la somme obtenue, la dégénérescence de ce niveau est levée. Dans le cas contraire, elle ne l'est pas. On constate ainsi que le champ

lève totalement la dégénérescence des niveaux triplement dégénérés Γ_{15}^{+} , Γ_{15}^{-} , Γ_{25}^{+} et Γ_{25}^{-} , mais non celle des niveaux doublement dégénérés Γ_{12}^{+} et Γ_{12}^{-}.

Dans le cas où le niveau Γ_{15}^{-} apparaissant dans (X, 1) serait isolé, il devrait donc se décomposer en un triplet avec une composante centrale $\Pi(m = 0)$ et deux composantes latérales $\sigma(m = \pm 1)$, quelle que soit la géométrie experimentale.

Le second effet du champ est de provoquer des hybridations entre états obéissants aux règles de sélection (II, 3), c'est à dire entre états caractérisés par un même nombre quantique n et le même type de fonction enveloppe (S, P etc..). Ceci peut avoir lieu, pour n donné, entre les différents états apparaissant dans la somme (X, 1). La théorie des groupes nous permet de préciser si des hybridations ont lieu entre deux états de représentation Γ_x et Γ_y : on effectue le produit direct $\Gamma_x \times \Gamma_{15}^{+}$ et l'on vérifie s'il contient ou non Γ_y. Dans l'affirmative, il y a hybridation. Dans la négative, il n'y en a pas.

On constate ainsi qu'un niveau de représentation Γ_{15}^{-} peut s'hybrider avec les niveaux de représentation :

$$\Gamma_{15}^{-} \times \Gamma_{15}^{+} = \Gamma_{1}^{-} + \Gamma_{12}^{-} + \Gamma_{15}^{-} + \Gamma_{25}^{-} \qquad (X, 4)$$

Supposons deux niveaux a et b séparés, de représentation respective Γ_a et Γ_b , et interagissant sous l'effet de H_1. On doit observer un effet de répulsion entre a et b, comme nous l'apprend la théorie des perturbations. H_1 étant un opérateur linéaire en H, la répulsion est proportionnelle à H^2, pour les faibles valeurs du champ.

Supposons en outre que a soit situé en-dessous de b et désignons par δ la séparation a - b à champ nul. Dans le cas où les états a et b sont triplement dégénérés, l'effet Zeeman donne deux triplets dont les composantes sont situées aux énergies suivantes :

$$E(\Gamma_a , m) = mS_aH$$

$$E(\Gamma_b , m) = \delta + mS_bH \qquad (X, 5)$$

Dans cette relation, m = 0, ± 1 ... L'origine des énergies est confondue avec a et S_a et S_b sont des coefficients tenant compte des facteurs gyromagnétiques effectifs des niveaux a et b.

Si nous tenons compte des hybridations, nous devons modifier la relation (X, 5) en :

$$E(\Gamma_a, m) = mS_aH - \alpha(\Gamma_a, m)\, H^2$$

$$E(\Gamma_b, m) = mS_bH + \alpha(\Gamma_b, m)\, H^2 \qquad (X, 6)$$

où les coefficients $\alpha(\Gamma_a, m)$ et $\alpha(\Gamma_b, m)$ sont des quantités positives, proportionnelles à δ^{-2} et dont la valeur dépend de la géométrie expérimentale. La relation (X, 6) n'est toutefois valable que dans le cadre d'une théorie de perturbation, donc pour des champs faibles, et que s'il n'existe pas de niveaux c, d etc... proches de a et b et interagissant avec ces derniers.

Supposons enfin, qu'à champ nul, les transitions optiques soient permises vers a et défendues vers b. On doit alors observer, en présence de H, des transitions vers b, proportionnellement à H^2 ainsi qu'une légère diminution des transitions vers a.

X, 1, 2 - Définition d'un modèle à deux niveaux en présence d'interactions paramagnétiques

Revenant au cas précis qui nous intéresse, celui des raies P, nous savons que seules des transitions vers le niveau Γ_{15}^- du développement (X, 1) sont permises à champ nul. En présence du champ, ce niveau ne peut s'hybrider qu'avec d'autres niveaux ayant la même fonction enveloppe nP, et dont la représentation apparaît dans le développement (X, 4). On constate ainsi que seuls des niveaux de représentation Γ_{25}^- et Γ_{12}^- peuvent donner lieu à des ignitions en présence du champ.

L'origine des raies que nous observons dans le spectre et que nous avons noté nP_3 semble attribuable à l'un des niveaux Γ_{12}^- ou Γ_{25}^-

L'expérience permet d'exclure un caractère S ou D pour ces raies. D'autre part, l'augmentation quadratique de l'absorption de P_3 en présence du champ montre une interaction paramagnétique qui ne peut donc mettre en jeu que l'un des niveaux Γ_{12}^- ou Γ_{25}^- du développement [illegible].

En présence de champs faibles, les raies 2P, 3P et 4P ne font intervenir que les composantes P_1 - P_2 et P_3 et nous pouvons faire une analogie entre la décomposition expérimentale et le modèle à deux niveaux a et b étudié ci-dessus. Nous établirons la correspondance :

$$P_1 + P_2 \longleftrightarrow a$$

$$P_3 \longleftrightarrow b$$

qui permet d'expliquer qualitativement l'ignition de la raie P_3. Cependant, la décomposition de la raie principale en un doublet (P_1 - P_2) ne semble pas satisfaisante. Examinons ce point en détail. Le niveau Γ_{15}^- devrait donner naissance à un triplet dont les composantes ont les énergies :

$$E(\Gamma_{15}^-, m) = mS_a H - \alpha_a(m)\, H^2$$

par analogie avec (X, 6). $\alpha_a(m)$ est lié à la répulsion entre les niveaux a et b. Or l'expérience montre que P_3 est toujours totalement polarisée. Dans le cas $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 1]$, par exemple, P_3 apparaît en Π et n'interagit donc qu'avec la composante Π ($m = 0$) de Γ_{15}^-. Nous avons donc $\alpha_a(m = \pm 1) = 0$ et l'on peut écrire:

$$E(\Gamma_{15}^-, m = \pm 1) = \pm S_a H$$

$$E(\Gamma_{15}^-, m = 0) = -\alpha_a(0)\, H^2 \qquad (X, 7)$$

Si le coefficient S_a est petit, il est possible que le doublet de la polarisation σ ne soit pas observable en champ faible : le spectre comporte alors une raie légèrement plus large en présence du champ qu'à champ nul et dont le centre de gravité ne se déplace pas. En revanche, la raie Π se déplace légèrement vers les faibles énergies. On obtient ainsi un doublet Π - σ , dont la séparation augmente

quadratiquement avec le champ. Cette séparation peut être facilement mise en évidence en utilisant une méthode de modulation de la polarisation. En revanche, la résolution des deux composantes σ est délicate dans la géométrie de Voigt.

L'interaction paramagnétique entre les niveaux $a(\Gamma_{15}^-)$ et $b(\Gamma_{12}^-$ ou $\Gamma_{25}^-)$ peut donc expliquer qualitativement l'expérience dans le cas $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 1]$.

Dans le cas où P_3 apparaît dans la polarisation σ ($\vec{H} \parallel [1\ 0\ 0]$ par exemple), nous pouvons, par un raisonnement analogue au précédent, expliquer la décomposition de la raie principale (Γ_{15}^-) en un doublet dont la composante de plus faible énergie a également la polarisation σ. Comme précédemment, la séparation des raies du doublet P_1 - P_2 est proportionnelle à H^2. Ceci est en accord complet avec l'expérience.

Nous pouvons donc essayer de développer un modèle théorique, basé sur un calcul de perturbation, afin d'obtenir un accord quantitatif avec l'expérience, et de confirmer les hypothèses avancées ici. Ceci sera fait au paragraphe (X, 3). Auparavant nous chercherons à préciser davantage la symétrie du niveau P_3 qui n'est pas encore complètement déterminée. La théorie des groupes nous y aidera (§ X, 2).

X, 1, 3 - Validité d'un modèle à deux niveaux

Cependant, avant d'aborder les calculs, discutons les effets que nous négligeons. Le modèle à deux niveaux (a et b) que nous utilisons semble suffisant pour expliquer l'expérience à bas champ. Néanmoins, il existe d'autres niveaux P, d'après (X, 1). La théorie est actuellement de faible utilité pour préciser leurs positions relatives et les écarts qui les séparent. Nous ne disposons pas d'assez d'informations pour nous dispenser d'hypothèses afin de progresser. Nous supposerons donc que les différents niveaux négligés ici sont plus éloignés de $a(\Gamma_{15}^-)$ que ne l'est $b(\Gamma_{12}^-$ ou $\Gamma_{25}^-)$. Dans ce cas on n'observerait que les transitions P_1 - P_2 - P_3

en champ faible, et d'éventuelles transitions supplémentaires en présence de champs plus intenses. Ainsi pourrait s'expliquer l'origine des raies P_4 à P_8 , qui semblent situées assez loin de P_1 - P_2 à champ nul (fig. I, 6).

Dans cette hypothèse, un modèle à deux niveaux paraît suffisant dans le domaine de champ où l'on n'observe que P_1 , P_2 et P_3 , c'est à dire :

0 à 150 kG pour 2P

0 à 50 kG pour 3P

0 à 20 kG pour 4P (X, 8)

Etant donné que dans ces domaines le champ magnétique peut être considéré comme "faible" dans le sens des définitions (II, 34) et (II, 34'), une théorie de perturbation paraît suffisante (cf tableau IV, 2).

Nous n'avons considéré jusqu'ici que l'opérateur paramagnétique H_1. Il semble, a priori, qu'il puisse expliquer l'expérience à bas champ.

Cependant les règles de sélection (X, 3) qui lui sont relatives interdisent toute interaction entre niveaux distincts par leur nombre quantique n ou par le type de leur fonction enveloppe. Il en résulte que des croisements tels que nP - mP, nS - nD , etc... sont toujours possibles. Pour donner plus de validité au précédent modèle il est nécessaire d'y introduire les effets diamagnétiques qui apportent de nouvelles règles de sélection.

X, 1, 4 - Effets diamagnétiques

C'est l'opérateur H_2 , défini par (X, 16) qui en est responsable. Ses règles de sélection sont les suivantes :

$$\ell_i - \ell_j = 0, \pm 2 \qquad \text{(X, 9)}$$

et s'appliquent aux fonctions enveloppe.

Comme pour H_1 , nous distinguerons deux effets :

i) H_2 modifie l'énergie des composantes Zeeman, proportionnellement à H^2. Cet effet est surtout sensible pour les raies de nombre quantique n élevé (cf. ch.III). Il n'est pas identique pour chacune des composantes issues d'un même niveau initial (Γ_{1s}^- par ex.) et dépend de la géométrie expérimentale. Il est difficile d'estimer a priori les modifications qu'apporte H_2 au modèle à deux niveaux discuté plus haut. On peut penser qu'il ne modifie pas grandement la décomposition P_1 - P_2 - P_3 obtenue en présence de H_1 seulement. Mais il sera nécessaire de mener les calculs ultérieurs en incluant H_2 ;

ii) H_2 provoque des hybridations entre états distincts. D'après (X, 9) les fonctions d'onde du type nP peuvent s'hybrider avec des fonctions d'onde mP (m > 2) et mF (m > 4). Les niveaux en interaction se repoussent, proportionnellement à H^4, pour les faibles valeurs de H, comme nous l'apprend une théorie de perturbations. Les interactions avec le niveau $P(\Gamma_{1s}^-)$ peuvent donner lieu à certaines ignitions, proportionnellement à H^4.

Pour les raies de nombre quantique n faible, et en présence de champs faibles, les effets d'hybridations peuvent être négligés, devant les effets d'hybridations dus au terme paramagnétique H_1. Ceci n'est cependant valable que si l'on n'observe pas de transitions proches de celles que l'on considère. Dans les domaines de champ (X, 8), les raies nP_1 , nP_2 , nP_3 (n = 2,3,4) sont toujours éloignées des autres raies observables, si bien qu'il nous suffit de ne prendre en considération que les hybridations entre les 2 niveaux (a et b) du modèle que nous utilisons.

Il est cependant certain que l'effet diamagnétique joue un rôle très important pour des champs élevés, puisque c'est lui qui introduit les règles de sélection qui interdisent le croisement de certains niveaux. Mais un niveau donné interagit, sous l'effet de H_2 avec un grand nombre d'autres niveaux et un traitement exact du rôle de ces interactions semble extrêmement compliqué. En ne s'intéressant, par exemple qu'aux interactions de type nP - nF, on a un

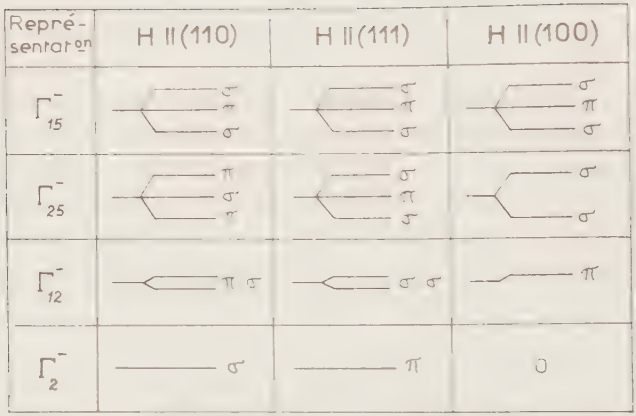


FIGURE X,1.

Décomposition des différents niveaux Γ_p en présence d'un champ magnétique d'après Moskalenko et al.[3]. La nature des transitions (π ou σ) se réfère à la géométrie de Voigt. En première approximation, la dégénérescence de l'état Γ_{12}^- n'est pas levée. Rappelons que Γ_{25}^- apparait deux fois dans le développement (X,1).

système possédant une dégénérescence totale de 40.

X, 2 - DETERMINATION DE LA SYMETRIE DU NIVEAU P_3

Nous savons que l'absorption P_3 ne peut avoir pour origine qu'un niveau P de représentation Γ_{15}^- ou Γ_{25}^-. La théorie des groupes permet de préciser la polarisation des transitions vers un niveau quelconque, en présence du champ. La figure (X, 1) donne ces polarisations, pour tous les niveaux P apparaissant dans la relation (X, 1). Elle a été établie d'après les résultats de Moskalenko et al[3].

En nous reportant aux résultats expérimentaux (fig. IX, 8), nous voyons que P_3 apparaît en σ pour $\vec{H} \parallel [1\ 0\ 0]$. Ceci n'est explicable, d'après la figure (X, 1), que si un des deux niveaux Γ_{25}^- est responsable de l'absorption P_3. Pour les autres géométries expérimentales, la théorie des groupes ne permet pas de vérifier cette affirmation : l'absorption due à Γ_{25}^- est toujours permise en Π et en σ. Seule une analyse quantitative peut nous permettre une conclusion définitive.

X, 3 - ANALYSE QUANTITATIVE

Nous effectuons dans la suite les calculs relatifs au comportement de deux niveaux Γ_{15}^- et Γ_{25}^- en présence du champ. A champ nul ces niveaux sont séparés par une quantité δ :

$$\delta = E(\Gamma_{25}^-, H = 0) - E(\Gamma_{15}^-, H = 0) \qquad (X, 10)$$

que nous connaissons d'après l'expérience.

Nous effectuerons les calculs en tenant compte des opérateurs H_1 et H_2 agissant sur le système $(\Gamma_{15}^-, \Gamma_{25}^-)$, mais négligerons tous les autres niveaux. Ceci semble justifié, comme nous l'avons vu plus haut, dans les domaines de champ définis par (X, 8).

Un calcul de perturbation est généralement assez simple. Dans le cas présent il s'appuie sur un formalisme assez lourd[8,9],

introduit pour tenir compte des spins, et nécessite d'assez longs développements.

Nous définirons dans la suite les éléments nécessaires au calcul : fonctions d'onde excitoniques et opérateurs d'interaction. Nous développerons ensuite les calculs. Le paragraphe suivant (X, 5) sera consacré à la comparaison entre nos résultats expérimentaux et nos résultats théoriques.

X, 3, 1 - Fonctions d'onde excitoniques

Nous avons vu au chapitre I qu'une fonction d'onde excitonique peut s'exprimer en un produit des fonctions de Bloch électroniques et d'une fonction décrivant le mouvement relatif de l'exciton (définition I, 6). En travaillant à K = 0, et en utilisant les relations (I, 9), (II, 4) et (II, 11) on obtient :

$$\psi^{n,o}(\vec{r}_e, \vec{r}_t) = \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} u_i \chi_{ij} \theta v_j \qquad (X, 11)$$

où u_1 et u_2 sont les fonctions de Bloch à k = 0 de la bande de conduction, et v_1 , v_2 les fonctions de Bloch à k = 0 de la bande de valence et θ l'opérateur d'inversion du temps.

Les fonctions χ_{ij} satisfont à l'équation (II, 12) :

$$H\chi_{ij} = E\chi_{ij}$$

A champ nul elles sont solution de l'équation :

$$H_o\chi_{ij} = E\chi_{ij}$$

où H_o est l'hamiltonien (II, 14). χ_{ij} représente donc la fonction d'onde hydrogénoïde du mouvement relatif électron-trou.

Dans le cas où cette solution est une fonction P, nous pouvons exprimer χ_{ij} comme une combinaison linéaire des solutions particulières que sont les fonctions ϕ_x , ϕ_y et ϕ_z utilisées habituellement.

En travaillant sous forme matricielle, comme au paragraphe (II, 4), nous aurons des solutions sous forme vectorielle :

$$\begin{pmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix}$$

et nous pourrons choisir une base orthonormée sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \phi_\alpha \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ \phi_\alpha \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \phi_\alpha \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \phi_\alpha \end{pmatrix}$$

où α prend les valeurs x, y, et z. On a bien une base de douze fonctions, correspondant à la dégénérescence totale d'un état P.

Cependant, si nous tenons compte de la définition (X, 11), il est possible de construire des solutions (χ) particulières qui aient les représentations Γ_{15}^- , Γ_{25}^- , Γ_{12}^- et Γ_2^- obtenues par le produit direct (X, 1). Il faut pour cela préciser les fonctions d'onde u_i et v_j.

La bande de conduction ayant la symétrie Γ_1^+ , on peut écrire simplement :

$$u_1 = u_0 \alpha$$
$$u_2 = u_0 \beta \qquad (X, 12)$$

où u_0 ne dépend que de r et où α et β sont les fonctions de spin.

La bande de conduction de symétrie Γ_{25}^+ est décomposée en Γ_7^+ et Γ_8^+ par le couplage spin-orbite. Les fonctions d'onde correspondant à Γ_7^+ sont celles des états (1/2,1/2) et (1/2,-1/2) dans la représentation (j, m_j) et peuvent s'écrire[1] :

$$v_1 = 3^{-\frac{1}{2}} \left[(X + iY)\beta + Z\alpha \right]$$

$$v_2 = i\, 3^{-\frac{1}{2}} \left[-(X - iY)\alpha + Z\beta \right] \qquad (X, 13)$$

où la phase a été choisie de telle manière que $v_2 = \theta v_1$.

Avec ces définitions, Zhilich et Makarov[5] ont calculé les solutions suivantes :

pour la représentation Γ_{15}^- :

$$(\chi_1) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} i\phi_y \\ -i\phi_z \\ -\phi_z \\ -\phi_y \end{pmatrix} \qquad (\chi_2) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} i\phi_x \\ \phi_z \\ i\phi_z \\ -\phi_x \end{pmatrix} \qquad (\chi_3) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ -i\phi_+ \\ -\phi_- \\ 0 \end{pmatrix}$$

pour l'une des représentations Γ_{25}^- :

$$(\chi_4) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} i\phi_y \\ i\phi_z \\ \phi_z \\ -\phi_y \end{pmatrix} \qquad (\chi_5) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -i\phi_x \\ \phi_z \\ i\phi_z \\ \phi_x \end{pmatrix} \qquad (\chi_6) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ -i\phi_- \\ -\phi_+ \\ 0 \end{pmatrix}$$

pour l'autre représentation Γ_{25}^- :

$$(\chi_7) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \phi_x \\ 0 \\ 0 \\ -i\phi_x \end{pmatrix} \qquad (\chi_8) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \phi_y \\ 0 \\ 0 \\ -i\phi_y \end{pmatrix} \qquad (\chi_9) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \phi_z \\ 0 \\ 0 \\ -i\phi_z \end{pmatrix}$$

pour la représentation Γ_{12}^- :

$$(\chi_{10}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ \phi_+ \\ i\phi_- \\ 0 \end{pmatrix} \qquad (\chi_{11}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} i\phi_z \\ -\frac{1}{2}\phi_- \\ -\frac{i}{2}\phi_+ \\ -\phi_z \end{pmatrix}$$

pour la représentation Γ_2^- :

$$(\chi_{12}) = \frac{1}{6} \begin{bmatrix} i\phi_z \\ \phi_- \\ i\phi_+ \\ -\phi_z \end{bmatrix} \qquad (X, 14)$$

où $\phi_+ = \phi_x + i\phi_y$ et $\phi_- = \phi_x - i\phi_y$

On vérifie aisément que ces fonctions sont orthonormées. L'ensemble ci-dessus constitue l'ensemble des solutions à champ nul et sera la base de fonctions utilisées pour un calcul de perturbation.

Connaissant les fonctions d'onde (X, 14) à champ magnétique nul, que nous désignerons par (χ_i) où i = 1, 2 ..... 12, nous pouvons entreprendre un calcul de perturbation. Nous savons que les vecteurs (χ_i) sont solutions de l'équation:

$$(H_o)(\chi_i) = E_i(\chi_i)$$

où (H_o) est une matrice diagonale dont les éléments non nuls sont identiques à H_o (II, 14).

En présence du champ nous devons résoudre l'équation (II, 28) :

$$(H)(\chi) = E(\chi)$$

où nous décomposerons la matrice (H) en

$$(H) = (H_o) + (H') \qquad (X, 15)$$

La matrice (H') contenant tous les éléments dépendants du champ magnétique.

Nous chercherons alors à exprimer les fonctions d'onde en présence du champ sous la forme :

$$(\chi_p) = \sum_{i=1}^{12} a_{pi}(\chi_i) \qquad (X, 16)$$

où p = 1, 2, ... 12, est l'indice de la solution en présence du champ.

Désignons par U_{ij} l'élément de matrice :

$$U_{ij} = < (\chi_i)|(H')|(\chi_j) > \qquad (X, 17)$$

que l'on obtient par un produit scalaire. Nous savons, d'après la théorie des perturbations que les coefficients a_{pi} sont solutions de l'équation :

$$(U)(A_p) = E_p(A_p) \qquad (X, 18)$$

où (U) est la matrice (12 × 12) d'éléments U_{ij} et (A_p) le vecteur colonne de composantes a_{pi}. Les énergies propres sont solutions de l'équation séculaire :

$$||U_{ij} - \delta_{ij} E_\Gamma|| = 0 \qquad (X, 19)$$

Si nous restreignons le problème aux deux sous niveaux Γ_{15}^- et Γ_{25}^-, séparés à champ nul par l'énergie δ définie par (X, 10) nous n'avons qu'à traiter des matrices de dimension (6 × 6). Le problème peut être résolu analytiquement.

X, 3, 2 - Définition des opérateurs d'interaction

La matrice (H') utilisée pour le calcul des éléments U_{ij} est établie à partir des relations (II, 13), (II, 29) et (II, 30).

Connaissant les fonctions d'onde des bandes, il est aisé de déterminer les composantes de l'opérateur de spin de Pauli. Dans le cas de la bande de conduction, de symétrie Γ_1^+, le spin vaut $\frac{1}{2}$ et l'on a :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad (X, 20)$$

et $S_{ii'} = \frac{1}{2} \sigma_{ii'}$.

Comme on peut négliger l'influence du couplage spin-orbite sur la bande de conduction[6] on obtient :

$$S_c \quad -2 \qquad \text{(X, 21)}$$

Pour la bande de valence, connaissant $\nu_1 = \theta\nu_1$ et $\nu_2 = \theta\nu_2$ d'après les définitions (X, 13) nous pouvons calculer :

$$\sigma_x = \frac{\cdot}{3}\begin{pmatrix} & 1 \\ -i & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_y = \frac{1}{3}\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_z = \frac{1}{3}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \text{(X, 22)}$$

et la relation (II, 5) permet d'écrire[7,1] :

$$g_c = 2 - \frac{m_o}{\hbar} K \qquad \text{(X, 23)}$$

où K est la constante antisymétrique des bandes Γ_7^- et Γ_8^+, définie par Luttinger[7].
La matrice (H') est alors égale à :

$$\begin{pmatrix} H_1+H_2 & \frac{i}{6}g_v\beta_o H_+ & \frac{1}{2}g_c\beta_o H_- & 0 \\ +\frac{1}{2}\beta_o g_+ H_z & & & \\ -\frac{i}{6}g_v\beta_o H_- & H_1+H_2 & 0 & \frac{1}{2}\beta_o g_c H_- \\ & +\frac{1}{2}\beta_o g_- H_z & & \\ \frac{1}{2}\beta_o g_c H_+ & 0 & H_1+H_2^+ & \frac{1}{6}g_v\beta_o H_+ \\ & & -\frac{1}{2}\beta_o g_- H_z & \\ 0 & \frac{1}{2}\beta_o g_c H_+ & -\frac{i}{6}g_v\beta_o H_- & H_1+H_2^+ \\ & & & -\frac{1}{2}\beta_o g_+ H_z \end{pmatrix} \qquad \text{(X, 24)}$$

où l'on a défini :

$$\begin{cases} H_+ = H_x + iH_y \\ H_- = H_x - iH_y \end{cases} \qquad \begin{cases} g_+ = g_c + \frac{1}{3}g_v \\ g_- = g_c - \frac{1}{3}g_v \end{cases} \qquad \text{(X, 25)}$$

X, 3, 1 - Décomposition des états à trois ions en modèle à deux niveaux

Connaissant les fonctions d'onde excitoniques et les opérateurs d'interaction, nous pouvons calculer les éléments U_{ij} definis en (X, 17) puis calculer les énergies propres en résolvant l'équation (X, 19), ainsi que les fonctions propres du système que nous considérons.

Les éléments U_{ij} peuvent être décomposés en fonction des quantités :

$$< \phi_\alpha | H_1 + H_2 | \phi_\beta >$$

où α et β prennent les valeurs x, y et z et où H_1 et H_2 , définis au chapitre II sont les hamiltoniens respectifs de l'effet linéaire et quadratique du champ. Il est aisé de montrer que

$$< \phi_\alpha | H_1 | \phi_\alpha > = 0$$

$$< \phi_x | H_1 | \phi_y > = -i\beta_o \frac{m}{\Delta} H_z \qquad (X, 26)$$

où β_o est le magnéton de Bohr ($\beta_o = \frac{eh}{2m_o c}$) et Δ la quantité définie par (II, 16) :

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_t^*}$$

La relation (X, 26) peut être complétée par permutation circulaire et par l'égalité :

$$< \phi_\alpha | H_1 | \phi_\beta > = - < \phi_\beta | H_1 | \phi_\alpha > \qquad (X, 27)$$

l'opérateur H_1 étant hermitique.

De même pour l'opérateur H_2 , nous avons les relations :

$$< \phi_x | H_2 | \phi_x > = 2\lambda \ (H_x^2 + 2H_y^2 + 2H_z^2)$$

$$< \phi_x | H_2 | \phi_y > = -2\lambda \ H_x H_y \qquad (X, 28)$$

où λ est défini par :

$$\lambda = \frac{e^2}{40\ \mu c^2}\ \overline{\langle r^2 \rangle} = \frac{\varepsilon^2 \hbar^4 n^2 (n^2 - 1)}{16\ e^2 c^2 \mu^3} \qquad \text{(X, 29)}$$

$\overline{\langle r^2 \rangle}$ représente le rayon moyen de l'exciton perpendiculairement au champ. Les relations (X, 28) peuvent être complétées par permutation circulaire sur x, y et z.

Il existe deux sous niveaux de symétrie Γ_{25}^-. Nous choisirons arbitrairement l'un de ceux-ci, dont les fonctions d'onde sont (χ_4), (χ_5) et (χ_6) dans les relations (X, 14).

Dans ces conditions la matrice (U) définie en (X, 17) s'écrit, compte tenu de (X, 24) et des relations (X, 26) à (X, 28) :

$$\begin{pmatrix}
\lambda(3H^2+H_x^2) & -\lambda H_xH_y - iS_oH_z & -\lambda H_xH_z + iS_oH_y & \lambda(-H_y^2+H_z^2) & \lambda H_xH_y + iS_1H_z & -\lambda H_xH_z + iS_1H_y \\
-\lambda H_xH_y + iS_oH_z & \lambda(3H^2+H_z^2) & -\lambda H_yH_z - iS_oH_x & -\lambda H_xH_y + iS_1H_z & \lambda(-H_z^2+H_x^2) & \lambda H_yH_z + iS_1H_x \\
-\lambda H_zH_x - iS_oH_y & -\lambda H_yH_z + iS_oH_x & \lambda(3H^2+H_z^2) & \lambda H_zH_x + iS_1H_y & -\lambda H_yH_z + iS_1H_x & \lambda(-H_x^2+H_y^2) \\
\lambda(-H_y^2+H_z^2) & -\lambda H_xH_y - iS_1H_z & -\lambda H_zH_x - iS_1H_y & \lambda(3H^2+H_x^2)+\delta & \lambda H_xH_y + iS_oH_z & \lambda H_zH_x - iS_oH_y \\
\lambda H_xH_y - iS_1H_z & \lambda(-H_z^2+H_x^2) & -\lambda H_yH_z - iS_1H_x & \lambda H_xH_y - iS_oH_z & \lambda(3H^2+H_y^2)+\delta & \lambda H_yH_z + iS_oH_x \\
-\lambda H_zH_x - iS_1H_y & \lambda H_yH_z - iS_1H_x & \lambda(-H_x^2+H_y^2) & \lambda H_zH_x + iS_oH_y & \lambda H_yH_z - iS_oH_x & \lambda(3H^2+H_z^2)+\delta
\end{pmatrix}$$

(X, 30)

où l'on a défini :

$$S_o = \frac{1}{4}(-g_c + \frac{1}{3}g_v - 2\frac{m_o}{\Delta})\beta_o$$

$$S_1 = \frac{1}{4}(g_c - \frac{1}{3}g_v + 2\frac{m_o}{\Delta})\beta_o \qquad (X, 31)$$

La matrice ci-dessus peut être décomposée en quatre matrices (3 × 3) :

$$(U) = \left(\begin{array}{c|c} u_{II} & u_{I,II} \\ \hline u_{II,I} & u_{II,II} \end{array}\right)$$

La matrice (u_{II}) donne la décomposition du niveau Γ_{15}^- quand celui-ci est isolé. Les éléments du type iS_oH_x sont responsables de l'effet linéaire, qui lève totalement la dégénérescence de Γ_{15}^-. Les éléments du type λH_xH_y sont liés à l'effet quadratique du champ. On peut raisonner de même pour Γ_{25}^-, sur la matrice $(u_{II,II})$. On remarquera que les effets linéaires sur Γ_{15}^- et Γ_{25}^- font intervenir la même constante S_o.

Les matrices $(u_{I,II})$ et $(u_{II,I})$ viennent des interactions entre Γ_{15}^- et Γ_{25}^-. Les éléments du type iS_1H_x proviennent de l'action de l'hamiltonien H_1. Ils sont responsables d'effets quadratiques (déplacement et variation de l'intensité des composantes). Les éléments du type λH_xH_y proviennent de l'action de H_2 et sont responsables d'effets proportionnels à la puissance quatrième du champ.

Si nous supposons le champ dirigé suivant un axe C_4 $\vec{H} \| [1\ 0\ 0]$ la matrice (U) s'écrit alors :

$$\begin{pmatrix} 4\lambda H^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3\lambda H^2 & -iS_oH & 0 & \lambda H^2 & iS_1H \\ 0 & iS_oH & 3\lambda H^2 & 0 & iS_1H & -\lambda H^2 \\ 0 & 0 & 0 & 4\lambda H^2+\delta & 0 & 0 \\ 0 & \lambda H^2 & -iS_1H & 0 & 3\lambda H^2+\delta & iS_oH \\ 0 & -iS_1H & -\lambda H^2 & 0 & -iS_oH & 3\lambda H^2+\delta \end{pmatrix}$$

Les solutions en présence du champ sont de la forme

$$\psi = \sum_{i=1}^{6} a_i \varphi_i .$$

Ecrivons les coefficients a_i sous forme d'un vecteur colonne : (A), qui sont solutions de :

$$(U)(A) = E(A)$$

Les énergies propres sont alors solutions de :

$$||(U) - E(I)|| = 0$$

où (I) est la matrice unité (6 × 6).

Dans le cas présent, deux solutions apparaissent immédiatement: elles correspondent aux états m = 0 des niveaux Γ_{15}^- et Γ_{25}^- et ont pour énergies-propres :

$$E(\Gamma_{15}^- , m = 0) = 4\lambda H^2$$
$$E(\Gamma_{25}^- , m = 0) = \delta + 4\lambda H^2 \qquad (X, 32)$$

Ces états n'interagissent avec aucun des autres états considérés. Leur intensité I est donc indépendante du champ. Par convention, nous donnerons à la composante m = 0 de Γ_{15}^- (composante Π) l'intensité 1 à champ nul et à chacune des composantes m = ±1 , l'intensité $\frac{1}{2}$ à champ nul. Nous pouvons donc écrire :

$$I(\Gamma_{15}^- , m = 0) = 1$$
$$I(\Gamma_{25}^- , m = 0) = 0 \qquad (X, 33)$$

Pour obtenir les quatre autres solutions, nous effectuerons un changement de base, afin d'obtenir directement les fonctions correspondant à m = ±1, aussi bien pour Γ_{15}^- que Γ_{25}^-. La matrice d'interaction s'écrit alors :

$$\begin{pmatrix} 3\lambda H^2+S_0H & 0 & 0 & \lambda H^2+S_1H \\ 0 & 3\lambda H^2-S_0H & \lambda H^2-S_1H & 0 \\ 0 & \lambda H^2-S_1H & 3\lambda H^2-S_0H+\delta & 0 \\ \lambda H^2+S_1H & 0 & 0 & 3\lambda H^2+S_0H+\delta \end{pmatrix} \qquad (X, 34)$$

En négligeant les termes quadratiques, non diagonaux, et en supposant que $\left|\frac{S_o H}{\delta}\right|$ et $\left|\frac{S_1 H}{\delta}\right| \ll 1$, les énergies des différents niveaux s'écrivent :

$$\begin{cases} E(\Gamma_{15}^-\ ,\ m = \pm 1) = mS_oH + (3\lambda - \frac{S_1^2}{\delta}) H^2 \\ E(\Gamma_{25}^-\ ,\ m = \pm 1) = mS_oH + (3\lambda + \frac{S_1^2}{\delta}) H^2 \end{cases} \qquad (X, 35)$$

et l'intensité des transitions observées en σ est donnée par :

$$\begin{cases} I(\Gamma_{15}^-\ ,\ m = \pm 1) = \frac{1}{2}\ (1 - \frac{S_1^2\ H^2}{\delta^2}) \\ I(\Gamma_{25}^-\ ,\ m = \pm 1) = \frac{1}{2}\ \frac{S_1^2\ H^2}{\delta^2} \end{cases} \qquad (X, 36)$$

Le centre de gravité des raies (Γ_{15}^- , m = ±1) et la raie (Γ_{15}^-, m=0) sont séparés de :

$$-\ (\frac{S_1^2}{\delta} + \ldots)\ H^2 \qquad (X, 37)$$

Pour la géométrie $\vec{H} \parallel \langle 1\ 1\ 1 \rangle$ nous effectuons également un changement de base sur les fonctions $(\chi)_i$ et obtenons la matrice d'interaction :

$$\begin{array}{c} \\ \Gamma_{15}^- \begin{cases} m=-1 \\ m=0 \\ m=+1 \end{cases} \\ \\ \Gamma_{25}^- \begin{cases} m=+1 \\ m=0 \\ m=-1 \end{cases} \end{array} \begin{pmatrix} \frac{11}{3}\lambda H^2 - S_oH & 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{3}}(\lambda H^2 - S_1H) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{8}{3}\lambda H^2 & 0 & 0 & \frac{2iS_1H}{\sqrt{3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{11}{3}\lambda H^2 + S_oH & 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{3}}(\lambda H^2 + S_1H) \\ \frac{i}{\sqrt{3}}(-\lambda H^2 + S_1H) & 0 & 0 & 3\lambda H^2 + S_oH + \delta & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-2iS_1H}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 3\lambda H^2 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{3}}(\lambda H^2 + S_1H) & 0 & 0 & 3\lambda H^2 - S_oH + \delta \end{pmatrix}$$

(X, 38)

Comme précédemment, nous négligerons les termes en H^4 en supposant le champ faible.

Les deux composantes m = 0 interagissant entre elles, et entre elles seulement, sont observées en Π avec les positions :

$$\begin{cases} E(\Gamma_{15}^{-}\ ,\ m = 0) = \frac{8}{3}\lambda H^2 - \frac{4}{3}\frac{S_1^2 H^2}{\delta} \\ \\ E(\Gamma_{25}^{-}\ ,\ m = 0) = \delta + 3\lambda H^2 + \frac{4}{3}\frac{S_1^2 H^2}{\delta} \end{cases} \qquad (X, 39)$$

et leur intensité est égale à :

$$\begin{cases} I(\Gamma_{15}^{-}\ ,\ m = 0) = 1 - \frac{4}{3}\frac{S_1^2 H^2}{\delta^2} \\ \\ I(\Gamma_{25}^{-}\ ,\ m = 0) = \frac{4}{3}\frac{S_1^2 H^2}{\delta} \end{cases} \qquad (X, 40)$$

Les composantes ($m = \pm 1$) apparaissent en σ avec les positions :

$$\begin{cases} E(\Gamma_{15}^{-}\ ,\ m = \pm 1) = mS_o H + \frac{11}{3}\lambda H^2 - \frac{S_1^2 H^2}{3\delta} \\ \\ E(\Gamma_{25}^{-}\ ,\ m = \pm 1) = \delta + mS_o H + 3\lambda H^2 + \frac{S_1^2 H^2}{3\delta} \end{cases} \qquad (X, 41)$$

et les intensités :

$$\begin{cases} I(\Gamma_{15}^{-}\ ,\ m = \pm 1) = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{S_1^2 H^2}{3\delta^2}\right) \\ \\ I(\Gamma_{25}^{-}\ ,\ m = \pm 1) = \frac{1}{6}\frac{S_1^2 H^2}{\delta^2} \end{cases} \qquad (X, 42)$$

Pour le niveau Γ_{15}^{-}, le centre de gravité des raies σ et la raie Π sont séparés de :

$$\lambda H^2 + \frac{S_1^2 H^2}{\delta^2} \qquad (X, 43)$$

Dans le cas où le champ est dirigé suivant un axe d'ordre 2 : $\vec{H} \parallel \{1\ 1\ 0\}$, nous obtenons la matrice d'interaction :

$$
\begin{array}{c}
\\
\Gamma_{15}^{-}\begin{cases} m=-1 \\ m=0 \\ m=1 \end{cases} \\
\\
\Gamma_{25}^{-}\begin{cases} m=1 \\ m=0 \\ m=-1 \end{cases}
\end{array}
\begin{pmatrix}
\frac{7}{2}\lambda H^2 - S_o H & 0 & \frac{\lambda}{2} H^2 & 0 & \frac{S_1 H}{\sqrt{2}} & 0 \\
0 & 3\lambda H^2 & 0 & \frac{-\lambda H^2 - S_1 H}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{-\lambda H^2 + S_1 H}{\sqrt{2}} \\
\frac{\lambda}{2} H^2 & 0 & \frac{7}{2}\lambda H^2 + S_o H & 0 & -\frac{S_1 H}{\sqrt{2}} & 0 \\
0 & \frac{-\lambda H^2 - S_1 H}{\sqrt{2}} & 0 & 3\lambda H^2 + S_o H + \delta & 0 & 0 \\
\frac{S_1 H}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{S_1 H}{\sqrt{2}} & 0 & 3\lambda H^2 + \delta & 0 \\
0 & \frac{-\lambda H^2 + S_1 H}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 3 H^2 - S_o H + \delta
\end{pmatrix}
\qquad \text{(X, 44)}
$$

Dans le cas présent, la composante (Γ_{25}^{-} , m = 0) interagit avec les composantes (Γ_{15}^{-} , m = ±1). Elle apparaîtra donc en σ. Au contraire, les composantes (Γ_{25}^{-} , m = ±1) interagissent avec (Γ_{15}^{-} , m = 0) et apparaîtront en Π. A l'aide des éléments de la matrice ci-dessus, il est facile d'établir les relations :

$$
\begin{cases}
E(\Gamma_{15}^{-} , m = 0) = 3\lambda H^2 - \dfrac{S_1^2 H^2}{\delta} \\
E(\Gamma_{15}^{-} , m = \pm 1) = \pm m S_o H + 3\lambda H^2 + \dfrac{S_1^2 H^2}{2\delta}
\end{cases}
\qquad \text{(X, 45)}
$$

$$
\begin{cases}
I(\Gamma_{15}^{-} , m = 0) = 1 - S_1^2 H^2/\delta^2 \\
I(\Gamma_{25}^{-} , m = \pm 1) = S_1^2 H^2/2\delta^2
\end{cases}
\qquad \text{(X, 46)}
$$

$$
\begin{cases}
E(\Gamma_{15}^{-} , m = \pm 1) = m S_o H + \frac{7}{2}\lambda H^2 - S_1^2 H^2/2\delta \\
E(\Gamma_{25}^{-} , m = 0) = \delta + 3\lambda H^2 + S_1^2 H^2/\delta
\end{cases}
\qquad \text{(X, 47)}
$$

$$
\begin{cases}
I(\Gamma_{15}^{-} , m = \pm 1) = \frac{1}{2}(1 - S_1^2 H^2/2\delta^2) \\
I(\Gamma_{25}^{-} , m = 0) = S_1^2 H^2/2\delta^2
\end{cases}
\qquad \text{(X, 48)}
$$

TABLEAU X, 1

GEOMETRIE	NIVEAU Γ_{15}^-	NIVEAU Γ_{25}^-	
	Séparation des raies du doublet Π - σ	Intensité Π	Intensité σ
$\vec{H} \parallel [1\ 0\ 0]$	$-\left(\frac{S_1^2}{\delta} + \lambda\right) H^2$	0	$\frac{S_1^2 H^2}{\delta^2}$
$\vec{H} \parallel [1\ 1\ 1]$	$\left(\frac{S_1^2}{\delta} + \lambda\right) H^2$	$\frac{4}{3}\frac{S_1^2 H^2}{\delta}$	$\frac{S_1^2 H^2}{3\delta^2}$
$\vec{H} \parallel [1\ 1\ 0]$	$\frac{1}{2}\left(\frac{S_1^2}{\delta} + \lambda\right) H^2$	$\frac{S_1^2 H^2}{\delta}$	$\frac{S_1^2 H^2}{2\delta^2}$

Décomposition du niveau Γ_{15}^- et intensité des transitions observables en Π et σ vers le niveau Γ_{25}^- en présence d'un champ magnétique faible.

Nous avons supposé que les deux composantes σ ($m = \pm 1$) du niveau Γ_{25}^- étaient trop faiblement séparées pour être résolues. La décomposition de Γ_{25}^- apparaît alors comme un doublet avec une composante Π et une composante σ.

Pour le niveau Γ_{15} , le centre de gravité des raies σ et la raie Π sont séparés de :

$$\frac{1}{2}\lambda H^2 + \frac{S_1^2 H^2}{2\delta} \qquad (X, 49)$$

En conclusion, remarquons que nous obtenons un schéma de décomposition conforme à celui que donne la théorie des groupes. En admettant que les séparations entre état m = +1 et m = -1 soient trop faibles pour être observées expérimentalement, le niveau Γ_{15}^- donne naissance à un doublet Π - σ dont l'écart varie proportionnellement au carré du champ. Cet écart et la disposition relative des raies Π et σ du doublet dépendent de la géométrie expérimentale. De même, le niveau Γ_{25}^- devrait donner un doublet. Mais l'une de ses composantes est parfois nulle ($\vec{H} \parallel [1\ 0\ 0]$) ou très faible ($\vec{H} \parallel [1\ 1\ 1]$), et l'on observera alors une absorption (P_3) dans une seule des polarisations Π ou σ. Le tableau (X, 1) donne un rappel des résultats obtenus plus haut.

X, 4 - COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE : CHAMPS FAIBLES

Pour effectuer une comparaison entre les résultats théoriques ci-dessus et l'expérience, précisons certaines valeurs numériques.

La raie n = 1 de la série jaune a été observée dans de bonnes conditions en présence du champ magnétique[12]. Elle donne un triplet dont les composantes extrêmes sont séparées de 1,7 $\beta_o H$.

A l'aide du formalisme utilisé plus haut, (où l'on définit aisément les fonctions d'onde de l'état S à partir des coefficients de Wigner[10]), on peut montrer que cet écart est égal à :

$$\left| -g_c + \frac{1}{3} g_v \right| \beta_o H$$

On a donc :

$$-g_c + \frac{1}{3} g_v = \pm 1,7$$

Sachant que $g_c \simeq -2$, on a deux possibilités :

$$g_v = -0,5$$

$$g_v = -11,1$$

La valeur $g_V = -11,1$ ne paraît pas vraisemblable étant donné la faible décomposition des raies principales en présence du champ. Nous utiliserons donc la valeur :

$$g_V = -2,9$$

Pour les masses effectives, nous prendrons, comme au chapitre IV .

$$m_e^* = 1,7\ m_o$$

$$m_t^* = 0,97\ m_o$$

Elles nous permettent de calculer :

$$\frac{m_o}{\Delta} = m_o \left(\frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_t^*}\right) = 1,43$$

Dans ces conditions, les relations (X, 31) conduisent à :

$$\beta_o = 0,21\ \beta_o$$

$$S_1 = 0,64\ \beta_o$$

Nous avons vu que S_o est lié à l'effet linéaire du champ sur le niveau Γ_{15}^- . La valeur trouvée ci-dessus conduirait à un écart entre les composantes σ ($m = \pm 1$) de $\simeq 0,56\ cm^{-1}$ à 30 kG. Cette valeur est très faible (quatre fois plus faible que pour la raie $n = 1$ par exemple) ce qui explique que l'on n'observe pas la décomposition totale des raies P.

L'intensité de la raie P_3 peut également être évaluée. En particulier, dans le cas $\vec{H} \parallel C_4$, l'intensité totale en σ est, d'après (X, 36) :

$$I(\Gamma_{25}^-\ ,\ m = +1) + I(\Gamma_{15}^-\ ,\ m = -1) = \frac{S_1^2\ H^2}{\delta^2}$$

Cette valeur est normalisée à l'intensité de la raie P à champ nul.

Pour la raie 3P, nous avons estimé δ à $3\ cm^{-1}$. Il en résulte, à 30 kG :

$$\frac{S_1^2\ H^2}{\delta^2} \simeq 8.10^{-2}$$

La valeur expérimentale a été estimée (chapitre IX) à :

$$\frac{2,1.10^{-8}}{\quad} \cdot \quad .10^{-}$$

Dans le cas de 2P, à 30 kG, δ étant estimé à 10 cm^{-1}, on obtient :

$$\frac{1}{\quad} \cdot 8.10^{-3}$$

alors que la valeur expérimentale est de :

$$\frac{\quad 10^{-8}}{\quad} \simeq 3.10^{-3}$$

Au vu des erreurs expérimentales, de l'imprécision possible sur certains paramètres et de la validité restreinte d'un calcul de perturbations en présence d'un champ magnétique, nous pouvons admettre que l'accord quantitatif est satisfaisant.

Evaluons également la quantité λH^2, liée à l'effet diamagnétique. Elle est calculable à partir de la relation (X, 29); utilisant la valeur de la constante diélectrique statique $\varepsilon_o \simeq 7,6$, nous obtenons à 30 kG :

$$\lambda H^2 \cdot 2,3.10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ pour 2P}$$

$$\lambda H^2 = 1,4.10^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ pour 3P}$$

Nous pouvons déterminer l'écart entre la composante Π et le centre de gravité des composantes σ de l'écart Γ_{1s}. Pour $\vec{H} \parallel (1\ 0\ 0)$ cet écart est de :

$$\frac{S_1^2}{\quad} + \lambda \quad H^2$$

On vérifie facilement, pour 2P et 3P, que le terme en $\frac{1}{\delta} H^2$ est prépondérant. Les valeurs théoriques que l'on peut calculer sont de :

$$\simeq 10^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ pour 2P}$$

$$\simeq 3,8.10^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ pour 3P}$$

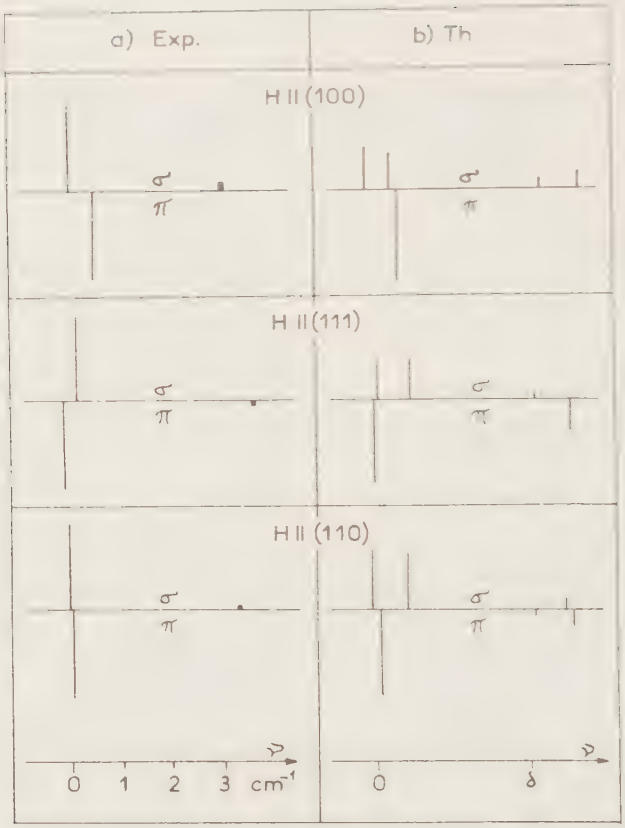


FIGURE X,2.

a) Décomposition expérimentale de la raie 3P à 30 kG.

b) Décomposition théorique correspondante des niveaux Γ_{15}^- et Γ_{25}^-. L'intensité des raies faibles a été exagérée d'un facteur quatre.

Les valeurs expérimentales, estimées au chapitre IX, sont de 0,07 et 0,5 cm^{-1} respectivement pour 2P et 3P. Elles sont en bon accord avec les valeurs ci-dessus.

En utilisant les valeurs numériques ci-dessus, nous pouvons établir un schéma de décomposition théorique des raies P en présence du champ. Un exemple en est donné sur la figure (X, 2) pour la raie 3P à 30 kG. Nous avons effectué ces calculs sous forme numérique, en partant de la matrice (X, 30), dans laquelle aucun terme n'est négligé. Les résultats sont très voisins de ceux que l'on obtient à l'aide des formules approchées du paragraphe (X, 5) et du tableau (X, 1).

En comparant les schémas de décomposition expérimentaux et théoriques (fig. X, 24) on observe un bon accord pour $\vec{H} \parallel [1\ 0\ 0]$ et $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 1]$. L'accord quantitatif est satisfaisant, comme nous l'avons vu plus haut, dans le cas $\vec{H} \parallel [1\ 0\ 0]$. Il est aisé de vérifier que c'est bien également le cas pour $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 1]$. De même, il existe un bon accord entre les résultats numériques et les résultats expérimentaux dans la géomètrie $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 2]$.

Par contre, dans le cas $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 0]$, les résultats des figures (X, 2a et b) sont en contradiction : la théorie prévoit, en particulier, que la raie P_3 doit être plus forte en π qu'en σ , alors que nous ne l'observons qu'en σ. Cette contradiction est peut être due à une cause forfuite, due à la qualité de l'échantillon. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point.

Remarquons enfin que le niveau Γ_{25}^{-} donne généralement naissance à un triplet. Ses composantes σ sont faiblement séparées, comme pour Γ_{15}^{-} , et ne peuvent pas être observées dans notre domaine d'étude..

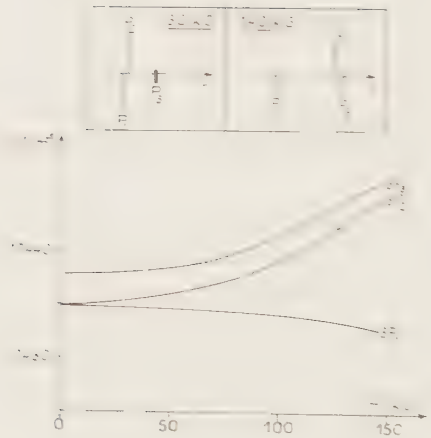


FIGURE N.3.

Position des niveaux $3P_i$ en fonction du champ magnétique, d'après nos résultats et ceux de Gross et al.[1]. En médaillon : schémas de décomposition à 30 et 140 kG. La raie P_2 est observée dans la polarisation π pour H//[100] et dans la polarisation σ pour H//[111], H//[110] et pour les polycristaux étudiés ici.

X, 5 - COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE : CHAMP FORT.

Il devient difficile de comparer les résultats théoriques obtenus plus haut et les résultats expérimentaux de Gross, obtenus sur 3P à 140 kG, le champ produisant des effets trop importants.

Cependant, connaissant la décomposition de 3P à 30 kG, la théorie nous permet de prévoir, pour des champs supérieurs :

i) une augmentation de l'intensité de P_3

ii) un accroissement de l'écart $P_1 - P_2$ et, éventuellement, la décomposition de la raie apparaissant en σ (P_1 ou P_2).

On conserverait ainsi la décomposition en trois composantes P_1, P_2 et P_3.

C'est effectivement ce qui se produit pour les polycristaux (fig. VIII, 6). Pour les monocristaux, nous pouvons ainsi passer des schémas de la figure (X, 2b) a ceux de la figure (IX, 15), pour toutes les géométries étudiées. Le modèle théorique que nous utilisons semble donc capable d'expliquer les résultats de Gross (fig. X, 5).

La décomposition complète du niveau Γ_{15}^- ne serait pas observée à 140 kG. Ceci semble vraisemblable, au vu de la faible valeur de S_0 et de la résolution expérimentale lors des mesures[1].

Il semble même que la décomposition de 4P à 30 kG soit conforme au schéma théorique, à l'exception du cas $\vec{H} \parallel [1\ 1\ 0]$. Il existe en effet de fortes analogies entre les décompositions de 4P à 30 kG et de 3P à 140 kG. La décomposition de 4P peut donc se déduire logiquement de celle de 3P.

Pour les raies de nombre quantique $n \geq 5$, un modèle à deux niveaux semble trop limité pour rendre compte des résultats expérimentaux. Il serait nécessaire de compléter les calculs en tenant compte à la fois des sous niveaux P négligés et des raies de structure fine (niveaux S, D, F, etc...).

V. 2 - DISCUSSION

Le modèle à deux niveaux développé ci-dessus n'explique pas tous les détails de l'expérience. La plus grosse divergence apparaît pour la géométrie [illegible]. Or dans ce cas, il existe à champ nul, un signal en M.F., au niveau des raies nf_2. Il a été observé par ailleurs [illegible] que des tensions uniaxiales provoquent une forte polarisation au niveau des raies F. Il est alors plausible d'attribuer les signaux que nous observons à de faibles tensions internes, qui donneraient des signaux non reproductibles, puisque liés à la qualité du cristal.

Il est probable que la décomposition des raies soit affectée par ces effets de tension. En présence de champs magnétiques suffisamment intenses, on devrait cependant observer une décomposition très voisine de la décomposition intrinsèque du corps. Ceci pourrait expliquer la divergence qui existe apparemment entre nos résultats et ceux de Gross pour [illegible]. Ces derniers seraient alors plus corrects que les nôtres, et en bon accord avec le modèle à deux niveaux développé ici. Il est cependant nécessaire d'effectuer de nouvelles expériences à bas champ, sur des échantillons aussi peu perturbés que possible, pour éclaircir davantage la situation.

Cependant, il est bien évident que le modèle présenté ici est incomplet, puisque nous n'avons pas tenu compte de la dégénérescence totale des états F.

Nous avons par ailleurs fait un choix entre les deux niveaux de représentation Γ_5 apparaissant dans (V, 1) en utilisant les fonctions d'onde $|\Lambda_4\rangle$ à $|\Lambda_5\rangle$ données en (V, 14). En répétant les calculs ci-dessus avec les fonctions d'onde $|\Lambda_5\rangle$ à $|\Lambda_4\rangle$ de (V, 14) nous obtenons des résultats en accord qualitatif satisfaisant avec l'expérience, mais donnant un accord quantitatif légèrement moins bon que celui obtenu plus haut. Cependant, comme les constantes que nous utilisons ne sont pas toujours connues avec précision, un choix définitif n'est pas permis.

Le modèle à deux niveaux $\Gamma_{15}^- - \Gamma_{25}^-$ a été justifié au paragraphe (X, 1, 3) en supposant que les niveaux négligés (un des niveaux Γ_{25}^-, Γ_{12}^- et Γ_2^-) étaient assez éloignés de Γ_{15}^- à champ nul. Cependant, cette condition peut ne pas suffire. Il faut également que les éléments de matrice relatifs aux interactions entre ces niveaux et le niveau Γ_{15}^- ne soient pas notablement plus forts que ceux qui existent entre Γ_{15}^- et le niveau Γ_{25}^- considéré plus haut. Nous avons vérifié que tel était bien le cas : les interactions de type $\Gamma_{15}^- - \Gamma_{25}^-$ (pour les deux états Γ_{25}^-) et $\Gamma_{15}^- - \Gamma_{12}^-$ donnent des éléments de matrice comparables. En revanche, les interactions du type $\Gamma_{15}^- - \Gamma_2^-$ sont plus faibles (effets diamagnétiques).

Notons enfin que Zhilich et al[9] ont également développé un modèle à deux niveaux, dans le cadre d'une théorie de perturbation semblable à la nôtre. Les deux niveaux considérés ont les symétries Γ_{15}^- et Γ_2^-. Pour la géométrie $\vec{H} \parallel [1\ 0\ 0]$, on ne devrait observer qu'un triplet normal, les transitions vers Γ_2^- étant interdites (fig. X, 1). Ceci correspond à l'expérience pour H ≃ 140 kG (fig. IX, 15), si l'on considère que les trois composantes sont issues d'un même niveau (Γ_{15}^-). Ceci est en contradiction avec nos résultats

Par ailleurs, ce modèle ne peut pas expliquer les résultats obtenus pour d'autres géométries expérimentales ($\vec{H} \parallel [1\ 1\ 1]$ par exemple). Zhilich, en s'appuyant sur ce modèle, a déterminé des facteurs g qui ne correspondent pas à ceux que l'on calcule à partir des mesures sur la raie n = 1.

Rappelons que dans notre cas, nous n'avons utilisé aucun paramètre ajustable : les différentes constantes nécessaires lors des calculs ont été obtenues par d'autres auteurs. Avec ces constantes nous expliquons, en particulier :

- le faible effet Zeeman du triplet Γ_{15}^-, qui empêche la résolution expérimentale de ses deux composantes σ (m = ±1);

- la séparation des composantes P_1 - P_2 pour 2P, 3P et 4P (dans les domaines de validité du modèle, indiqués en X, 8);

- l'intensité de la composante P_3 (dans les mêmes domaines que précédemment).

La majorité de nos résultats expérimentaux sur 2P et 3P en champ faible, ainsi que les résultats de Gross[1] en champ fort semblent concorder. La théorie des groupes et un calcul de perturbation montrent que le spectre en présence du champ peut être interprété à l'aide d'un modèle à deux niveaux de symétrie respective $\bar{D}_{1s}$ et $\bar{D}_{2s}$. Ce modèle rend compte, en particulier, de l'anisotropie de l'effet du champ, et semble en accord quantitatif satisfaisant avec nos résultats à bas champ.

Bien que critiquable ce modèle est le premier qui concorde suffisamment bien avec des résultats connus de longue date et qui semblaient assez surprenants. La qualité de nos résultats expérimentaux apporte donc des éléments capitaux et devrait permettre des développements théoriques ultérieurs, utilisant un formalisme plus rigoureux que le nôtre.

Certains résultats expérimentaux gagneraient à être précisés. L'utilisation de champs magnétiques plus intenses, alliés à une forte sensibilité expérimentale, devrait nous permettre de nouveaux progrès, et favoriser une meilleure compréhension des phénomènes discutés ici.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE X

1) E.F. GROSS, A.G. ZHILICH, B.P. ZAKHARCHENYA, V.P. MAKAROV et A.I. SIBILEV, Sov.Phys.Sol.St., 5, 238 (1963)
E.F. GROSS, B.P. ZAKHARCHENYA et A.A. KAPLYANSKI, Proc.Int.Conf. Phys.Semiconductors., Ex eter, p.402 (1962)

2) M. CERTIER, Thèse d'Etat, Strasbourg (1969)

3) S.A. MOSKALENKO et A.I. BOBRYSHEVA, Soviet.Phys.Sol.St., 4, 1462 (1963)

4) J.M. LUTTINGER et W. KOHN, Phys.Rev., 97, 869 (1955)

5) A.G. ZHILICH et V.P. MAKAROV, Vestnik L.G.U. 16, 22 (1963)

6) L. ROTH, B. LAX et S ZWERDLING, Phys.Rev. 114, 90 (1958)

7) J.M. LUTTINGER, Phys.Rev. 102, 1030 (1956)

8) J.O. DIMMOCK, Semiconductors and Semimetals, 3, 259 (1967)

9) A.G. ZHILICH, J. HALPERN et B.P. ZAKHARCHENYA, Phys.Rev. 188, 1294 (1967)

10) Voir p.ex. V. HEINE : Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press (1960)

11) E.F. GROSS, A.A. KAPLYANSKI, V.T. AGEKYAN et D.S. BULYANITSA, Sov.Phys.Sol.St., 4, 1219 (1962)

CHAPITRE XI

ANALYSE DES RESULTATS MAGNETO-OPTIQUES EN CHAMPS MAGNETIQUES FORTS

XI, 1 - DECOMPOSITION DES RAIES P

A part les raies 2P, 3P et 4P dans les domaines de champ respectifs 0-150 kG, 0-50 kG et 0-20 kG, il n'est pas possible d'analyser nos résultats à l'aide d'une théorie de perturbation simple, ne faisant intervenir qu'un nombre restreint de niveaux.

Nous savons d'une part que l'effet du champ sur le continuum d'absorption modifie profondément les propriétés excitoniques (cf Chapitre II). D'autre part, de nouvelles raies notées P_4 à P_8 apparaissent. Pour expliquer les décompositions spectrales, le plus simple serait de complèter le modèle à deux niveaux en prenant en considération d'autres niveaux P (Γ_{25}^-, Γ_{12}^- ou Γ_2^-). On obtiendrait ainsi un modèle à 3 puis à 4 et 5 niveaux. Ceci n'est cependant pas possible actuellement, car nous manquons d'informations concernant la polarisation des raies P_4 à P_8 en fonction de la géométrie expérimentale.

Dans un modèle tenant compte de l'ensemble des niveaux P ($\Gamma_{15}^- + 2\Gamma_{25}^- + \Gamma_{12}^- + \Gamma_2^-$) on a une dégénérescence totale de douze, dans le cas général. Expérimentalement, nous ne résolvons que huit composantes nP_i (Chapitre VIII), mais nous savons que la résolution n'est pas totale, tout du moins en ce qui concerne Γ_{15}^- et l'un des Γ_{25}^-. Il n'y aurait donc pas de contradiction entre un tel modèle et l'expérience.

Cependant, il peut être incorrect de ne tenir compte que des états P : nous avons vu au paragraphe X, 1, 4 que l'opérateur diamagnétique H_2 pouvait induire des ignitions de raies F. En présence de champs faibles, ces ignitions sont proportionnelles à la puissance quatrième du champ, et donc certainement négligeables. Dans les domaines qui nous intéressent ici, il est

difficile d'estimer ces effets : la forte dégénérescence des états considérés rend l'analyse trop compliquée.

On ne peut donc pas décider avec certitude du caractère P ou F des raies P_4 à P_8. Nous avons déjà vu que ces raies ne sont pas observées pour n = 2 et n = 3 : ceci peut être expliqué aussi bien par l'absence de niveaux F pour $n \leqslant 4$ que par les trop faibles valeurs de champ que nous pouvons atteindre, et qui ne permettent pas de faire apparaître $2P_4 \ldots 2P_8$ et $3P_4 \ldots 3P_8$, si toutefois ces raies ont effectivement un caractère P.

Etant donné la complexité des spectres et des modèles théoriques à utiliser, il n'est pas possible d'obtenir certaines constantes physiques, comme les facteurs g par exemple, à partir des résultats en champs forts.

Nous discuterons dans la suite plus spécialement des résultats expérimentaux concernant les échantillons polycristallins, qui sont nos seuls résultats complets, en présence de champs intenses. Nous les comparerons ensuite à certains résultats antérieurs. Puis nous discuterons des effets que nous observons sur les raies de structure fine, et enfin des oscillations du continuum, qui n'ont pas encore été analysées dans ce travail.

XI, 2 - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LES ECHANTILLONS POLYCRISTALLINS.

Un fait est assez surprenant, en ce qui concerne les résultats : c'est leur relative simplicité. Nous savons que l'effet du champ est anisotrope, et que les raies P_3 apparaissent, suivant l'orientation relative du champ et des axes cristallins, tantôt dans la polarisation Π, tantôt dans la polarisation σ. Un échantillon polycristallin réalisant une intégration spatiale devrait donner la raie P_3 dans les deux polarisations. Ce n'est pas le cas.

De même les raies P_1 et P_2 dont la position varie avec la géométrie de l'expérience, devraient être plus larges et mal

séparées dans un échantillon polycristallin. L'expérience infirme ce point. On peut attribuer ces faits à l'existence d'une orientation préférentielle des cristallites. Nous n'avons pas pu le contrôler. Mais ce phénomène devrait présenter une grande constance, car nous avons observé plusieurs échantillons, et différentes plages de chaque échantillon, sans observer de différence notable dans la décomposition des raies. Les résultats de M. CERTIER[2], obtenus en lumière naturelle, semblent conduire à la même décomposition, à 30 kG, que celle que nous observons. De même les résultats de Sasaki et Kuwabara[1] présentent de fortes similitudes avec les nôtres. Ils ont cependant étudié des polycristaux dans lesquels la surface des cristallites est importante (10 à 20 mm^2), et leur observation s'effectue sur quelques cristallites seulement (2 à 4). Ces auteurs en concluent que l'effet du champ est indépendant de la géométrie expérimentale. Nous ne pouvons pas expliquer les faits évoqués ci-dessus, qui semblent en contradiction avec nos résultats, et ceux de Gross[3], obtenus sur des monocristaux orientés.

Nous avons exposé nos résultats du chapitre VIII en supposant que la décomposition des raies nP est indépendante du nombre quantique n. Cette hypothèse semble en bon accord avec l'expérience, et rien ne vient l'infirmer. L'origine des raies P_1, P_2, P_3 a été discutée précédemment. L'évolution de ces raies que nous suivons dans le domaine 0-140 kG (Fig. VIII, 6) justifie les hypothèses que nous avons faites pour expliquer les résultats de Gross[3] à partir de nos résultats théoriques, valables en champ faible seulement. Notons que nous n'observons pas de décomposition des raies P_2, polarisées en σ (Fig. VIII, 6) et qui devraient correspondre aux états Γ_{15}^-, $m = 1$ et $m = -1$. On observe bien quelques structures de faible intensité au voisinage de P_2, mais on n'a pas les doublets attendus. Le schéma de décomposition de 3P à 140 kG fait donc apparaître essentiellement les composantes $3P_1$, $3P_2$ et $3P_3$ et il est identique à celui de Gross dans le cas $\vec{H} \parallel (110)$ (Fig. IX, 15). Dans les deux cas l'écart $3P_1 - 3P_3$ est de

$\simeq$ 13 cm^{-1}. La faible composante qui apparaît en σ, à la même position que P_1, pourrait avoir une origine qui ne soit ni l'état Γ_{15}^-, ni l'état Γ_{25}^- responsable de l'absorption P_3.

Nous avons vu au chapitre VIII que la majorité des composantes que nous observons se déplace du côté des grandes énergies (Fig. VIII, 6). On reconnaît dans ce fait la contribution du diamagnétisme. Cependant, pour analyser le déplacement d'une composante donnée, il est nécessaire de prendre en considération à la fois le diamagnétisme et les interactions entre composantes.

Ces interactions provoquent des répulsions entre niveaux et masquent parfois le diamagnétisme : c'est le cas de $2P_1$ par exemple, qui se déplace légèrement du côté des faibles énergies quand le champ augmente. (La valeur de ce déplacement est en bon accord avec les estimations que nous pouvons faire à partir des résultats du chapitre IX). Pour les raies $3P_1$ et $4P_1$, en revanche, l'effet diamagnétique et l'effet de répulsion semblent s'équilibrer à peu près entre 0 et 150 kG.

Pour les composantes notées P_2, l'effet de répulsion ne doit pas intervenir, dans les domaines où l'on n'observe pas encore $P_4 \ldots P_8$. On constate que $2P_2$ ne se déplace pratiquement pas entre 0 et 150 kG (Fig. VIII, 6), alors que $3P_2$ et $4P_2$ se déplacent apparemment proportionnellement à H^2 dans les domaines respectifs 0-50 kG et 0-30 kG (figures VIII, 5 et VIII, 6). On observe effectivement que l'effet est d'autant plus sensible que n est grand. Mais, dans les domaines où l'on est à peu près assuré que le déplacement d'une composante P_2 est dû au diamagnétisme seul, les déplacements restent faibles et il nous est difficile de faire une comparaison précise entre l'expérience et la théorie.

Dans le cas des composantes P_4 à P_8, le diamagnétisme et les effets de répulsion coopèrent pour produire un déplacement vers les hautes énergies.

L'ensemble de nos résultats ne peut cependant pas être fait en termes de diamagnétisme et de répulsion. Quand les

raies approchent de la limite de la série ν_∞, la notion d'exciton n'est plus valable et le comportement des raies que l'on observe devrait être analysé dans un autre formalisme.

Il nous est donc difficile d'interpréter les déplacements linéaires que nous observons dans des domaines de champ où la situation théorique est extrêmement compliquée et encore trop peu explorée.

XI, 3 - COMPARAISON AVEC CERTAINS RESULTATS ANTERIEURS.

Différents groupes ont étudié la série jaune sur des polycristaux dans le domaine 0-150 kG. Certier[2] a réalisé ses études en champs pulsés sur le même montage que nous, mais avec une sensibilité et une résolution moindres, la détection étant faite avec des films Polaroïd, non densitométrables. Seules les raies 3P et 4P ont été observées dans de bonnes conditions, mais en lumière non polarisée. Les résultats expérimentaux sont discutables car ils regroupent les études de plusieurs échantillons, polycristallins et monocristallins, dont l'orientation n'est pas précisée. L'auteur suppose une décomposition indépendante de la géométrie expérimentale. L'analyse théorique fait appel à un modèle simple où les niveaux P ($\Gamma_{15}^- + 2\Gamma_{25}^- + \Gamma_{12}^- + \Gamma_2^-$) sont totalement dégénérés (dégénérescence accidentelle). Les interactions entre différents niveaux sont d'autre part négligées, même en champ fort ($\simeq$ 150 kG). Les différentes hypothèses avancées par Certier sont donc en contradiction avec les présents résultats et avec ceux de Gross[3].

Halpern et Zakharchenya[4] ont rapporté des résultats obtenus sur des polycristaux et des monocristaux orientés, en présence de champs continus de 0 à 100 kG. Leur résolution est de l'ordre de 0,5 Å, et, n'a semble-t-il, pas permis d'observer la décomposition de 3P et de 4P dans de très bonnes conditions. Les résultats concernant les monocristaux n'ont pas été décrits en détail. Dans l'analyse théorique de leurs

résultats, effectuée en collaboration avec Thilich[5], ces auteurs expliquent la décomposition des raies P à l'aide d'un modèle à deux niveaux (Γ_{15}^- et Γ_2^-) qui est en contradiction avec nos résultats expérimentaux. Ce point a déjà été discuté au chapitre X.

Plus récemment, Sasaki et Kuwabara[11] ont publié des résultats concernant des polycristaux. Ceux-ci ont été obtenus en champs continus entre 0 et 60 kG, avec une résolution de 0,10 Å, et en champs pulsés entre 60 et 150 kG, avec une résolution et une sensibilité moindres (détection sur films Polaroïd). Leurs résultats sont comparables aux nôtres, pour les raies de nombre quantique n peu élevé. Mais ils observent en outre un grand nombre d'oscillations dans le continuum, leur échantillon ayant une qualité apparemment bien supérieure à celle des nôtres. Le spectre est complexe, surtout pour n = 4 et n = 5, et une comparaison exacte avec nos résultats est difficile. On observe cependant un nombre de composantes identique dans les deux cas. La raie 3P donne, comme dans notre cas, trois composantes, mais aucune n'est totalement polarisée. Pour les nombres quantiques n élevés (n ≥ 5), les auteurs observent, en champ suffisamment fort, des doublets qui semblent correspondre aux raies que nous notons P_6 et P_8 (Fig. VIII, 6').

La décomposition des raies est expliquée par ces auteurs à l'aide de niveaux P seulement trois fois dégénérés (Γ_{15}^-) et des niveaux F et H. Cette hypothèse est critiquable, car elle néglige un grand nombre d'interactions (interactions paramagnétiques en particulier). De plus, les calculs ont été développés dans le formalisme de la physique atomique, qui paraît beaucoup trop simpliste pour s'appliquer dans le cas présent. Seules les positions des raies ont été prises en considération pour comparer l'expérience et le modèle théorique. Il serait nécessaire de préciser également la variation d'intensité des raies pour mieux apprécier la validité des hypothèses avancées.

Il est certain que ce modèle ne peut pas expliquer l'ensemble des phénomènes observés, et en particulier la décomposition de D et D'. Les résultats expérimentaux concernant les oscillations dans le continuum seront discutés plus loin.

XI, 4 - RAIES DE STRUCTURE FINE.

Les expériences que nous avons réalisées ont permis de clarifier la situation. Nous avons en effet mis en évidence de nouvelles raies (D_1 par exemple) et précisé la symétrie de certains niveaux, dont le comportement en présence des champs magnétique et électrique a été étudié.

En présence du champ magnétique, nous avons constaté que l'absorption des raies S et D décroît, l'effet étant particulièrement sensible pour les raies de nombre quantique n élevé. Sachant que les niveaux D ont pour représentation la somme :

$$\Gamma_1^- + \Gamma_{12}^- + \Gamma_{15}^- + \Gamma_{25}^-$$

il peut exister huit niveaux distincts pour chaque état nD. A champ nul, seules trois raies sont généralement observées (D_1, D_2, D_3). En présence du champ, les états nD ne peuvent s'hybrider qu'entre eux (interactions paramagnétiques nD - nD et diamagnétique nD - mD) et avec les niveaux S (diamagnétisme). On ne doit donc pas observer d'ignition globale des états S et D, par hybridation avec les états P (Γ_{15}^-). Mais de nouvelles absorptions D peuvent apparaître, au détriment des raies S, D_1, D_2 et D_3. Il en résultera une absorption diffuse, car localisée sur un grand nombre de niveaux. Ceci peut correspondre à nos résultats expérimentaux. Dans certains cas, cependant, le domaine de champ étudié est trop restreint pour déterminer la nature de certaines raies faibles qui apparaissent dans le voisinage des raies D_2 - D_3. En effet, si ces raies ont un caractère D, elles devraient rester faibles. Si, au contraire, elles ont un caractère P ou F, elles peuvent devenir intenses, pour des champs que nous n'atteignons pas toujours (cas des monocristaux dans le domaine 0-30 kG). Notons que le mécanisme d'hybridation (nS - nD, nD - nD, nD - mD) évoqué plus haut est surtout sensible pour les raies de nombre quantique n élevé, en raison des faibles séparations des raies et des grands rayons excitoniques qui favorisent les interactions diamagné-

tiques. Ceci est en accord avec l'expérience.

En présence du champ magnétique, nous avons été surpris de ne pas observer de décomposition des raies S et D. En particulier les raies S devraient donner des triplets, comme pour la raie n = 1. Si nous négligeons les interactions entre niveaux, les composantes latérales devraient être séparées de $\simeq 2{,}4\ cm^{-1}$ à 30 kG. Avec la résolution et la sensibilité des mesures en M.P., une telle décomposition devrait être clairement observée, sur 3S en particulier. On peut incriminer les interactions S - D pour expliquer l'anomalie observée. Dans ce cas, la raie 2S semble assez éloignée des niveaux 1S, 3S, 3D, etc... pour ne pas être affectée et devrait donc se comporter comme la raie 1S. Malheureusement, cette raie est large ($10\ cm^{-1}$) et difficile à résoudre dans les géométries expérimentales que nous avons étudiées. On ne peut donc pas conclure.

En présence du champ électrique, les raies S et D ont un comportement déjà observé par ailleurs [9], mais que nous avons mieux précisé, grâce à la forte résolution du montage expérimental. La forte ignition des raies S et D en présence de champs magnétique et électrique simultanés est plus surprenante. Comme nous l'avons déjà signalé, une théorie de perturbation simple ne semble pas à même d'expliquer l'ensemble des phénomènes que nous avons observés.

XI, 5 - OSCILLATIONS DANS LE CONTINUUM.

Nous avons reporté sur les figures XI, 1 et XI, 2 la position des raies nP_6 et nP_8 décrites au chapitre VIII, ainsi que la position des niveaux de Landau, caractérisés par le seul nombre quantique N en l'absence d'interaction électron-trou. La position de ces niveaux est donnée par :

$$(N + \frac{1}{2}) \cdot \frac{eH}{\mu c}$$

où μ est la masse réduite de l'exciton. Nous avons utilisé la valeur $\mu \simeq 0{,}40\ m_o$, déduite des valeurs de m_e^* et m_t^* données plus haut.

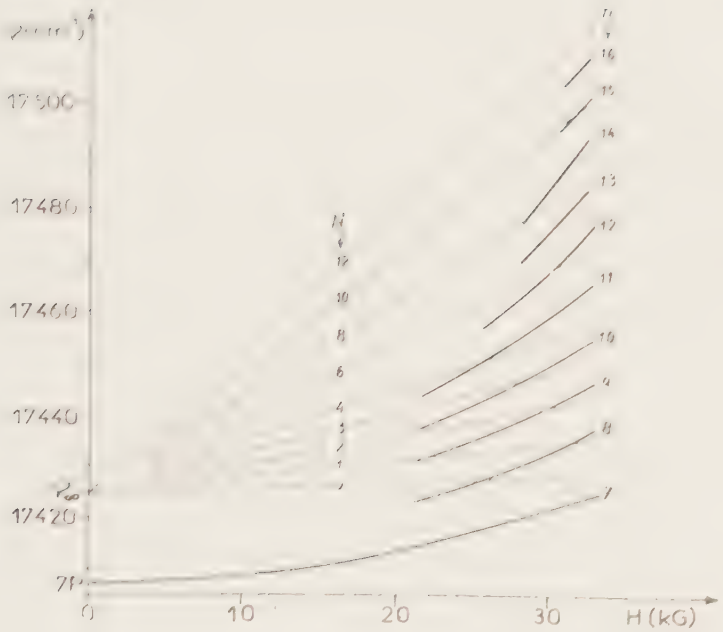


FIGURE XI.1.

En trait plein : position des structures nP_6 observée en modulation de la polarisation sur un polycristal.
En pointillés : position théorique des niveaux de Landau de nombre quantique N, en l'absence d'interaction électron-trou.

On constate sur ces figures que la majorité des niveaux expérimentaux semble converger, à champ nul, en dessous de la limite ν_∞ de la série hydrogénoïde. Il est possible d'indicer toutes les raies par continuité. Tout se passe apparemment comme s'il existait un nombre de plus en plus grand de raies "excitoniques" dédoublées par le champ.

Le fait que les raies P_6 et P_8 croisent le niveau N = 0 est en contradiction avec les données de Bassani[6], schématisées sur la figure II, 3. De même, le schéma proposé par Shinada et alii[7] ne semble pas apte à rendre compte de l'expérience (figure II, 2). Celle-ci semble concorder davantage avec le modèle d'Elliott[8] : les raies notées nP_6 et nP_8 devraient alors converger, pour des champs suffisamment forts, vers les niveaux N = n - 2 ou N = n - 4, suivant qu'elles ont une parité P ou F. Cette convergence n'est cependant pas encore observée sur les figures (XI, 1) et (XI, 2).

Il ne nous est donc pas permis d'analyser les oscillations dans l'approximation des champs forts. En particulier les structures observées ne sont pas parfaitement périodiques et l'écart $(n + 1)\ P_6 \leftrightarrow nP_6$ par exemple, décroît avec n - A 30 kG , cet écart semble converger vers une limite, qui est en bon accord avec la limite théorique obtenue avec $\mu \simeq 0{,}40\ m_o$.

Sasaki et Kumabata[1] observent un grand nombre d'oscillations ($n \leqslant 28$ à 30 kG), et leurs conclusions concordent avec les nôtres. La valeur de la masse réduite qu'ils indiquent est de $\mu \simeq 0{,}38\ m_o$.

Zhilich et alii[5] ont également observé des oscillations, mais en nombre restreint. Leurs résultats sont analysés dans l'approximation des champs forts, ce qui est critiquable. La masse réduite qu'ils rapportent est de 0,36 mo. Les structures qu'ils observent dans les oscillations (équivalentes à $P_6 - P_8$) ont été interprétées dans le formalisme des transitions bande à bande, et seraient dûes aux splittings des bandes de valence et de conduction (cf. paragraphe II, 3). Il ne fait cependant aucun doute que les effets excitoniques ne peuvent être négligés dans le domaine qu'ils étudient. Les conclusions de Zhilich

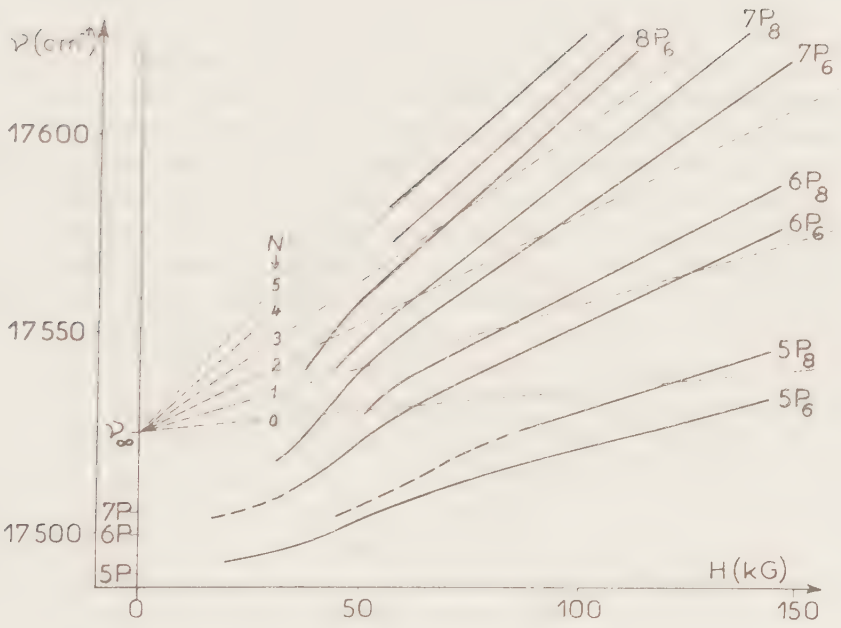


FIGURE XI,2.

Position des structures P_6 et P_8 observées expérimentalement et position théorique des niveaux de Landau de nombre quantique N, en l'abscence d'interaction électron-trou.

et alii semblent donc sujettes à caution, comme le notent également Sasaki et Kuwabara.

L'ensemble des résultats que nous avons discuté apporte des renseignements importants dans un domaine où les données théoriques sont contradictoires. Ils devraient permettre l'élaboration de modèles théoriques moins discutables que ceux que l'on possède actuellement.

Il est à noter que l'on n'a pas encore obtenu tous les renseignements qu'offrent, en théorie, les structures oscillatoires du continuum. Les résultats expérimentaux sont particulièrement exploitables dans l'approximation des champs forts, et devraient permettre, dans le cas présent (transitions de deuxième classe) de déterminer à la fois la masse réduite et les masses effectives m_e^* et m_t^*. Il serait nécessaire pour cela, soit d'augmenter le champ, soit de détecter un nombre plus important d'oscillations. Dans nos expériences en M.P., nous avons été limité par la température, nos mesures s'effectuant à 20° K. Il ne fait pas de doute que si nous reprenions ces mesures à 4 ou 2° K, nous obtiendrions des résultats beaucoup plus complets.

XI, 6 - CONCLUSION

Les résultats que nous avons analysés dans ce chapitre ont permis d'éclaircir un certain nombre de points importants. Tout d'abord, rappelons que la décomposition des raies, dans un échantillon polycristallin a pu être présentée à l'aide d'un schéma unique, indépendant du nombre quantique n. Le comportement du spectre a pu être décrit avec précision dans le domaine 0-150 kG.

Nous observons jusqu'à huit composantes correspondant à un nombre quantique principal n donné. A l'exception de deux d'entre elles (P_1 et P_2), les autres ne semblent pas converger, quand le champ tend vers zéro, vers le niveau $P(\Gamma_{15}^-)$ responsable de l'absorption a champ nul. Il semble que les niveaux

responsables des discontinuités Γ_4 et Γ_5 soient situés au-dessus du niveau Γ_{15}^-.

L'origine et la position de l'un de ces niveaux (P_3) ont été particulièrement bien étudiés, grâce surtout aux résultats obtenus sur des monocristaux orientés. Nous avons pu, en outre, localiser approximativement P_6 et P_8 quand H tend vers zéro et, sur la figure (VIII, 18), nous avons pu schématiser le comportement de diverses composantes en fonction du champ. Bien que l'origine exacte de P_6 et P_8 ne soit pas déterminée, la position relative de P_1, P_2, P_3, P_6 et P_8 permet de comprendre le transfert de l'absorption, depuis les raies P_i de faible indice i, vers les raies d'indices supérieurs, au fur et à mesure que le champ augmente (figures VIII, 16 et VIII, 17). Ceci peut être compris à l'aide des hybridations entre niveaux, sous l'effet du paramagnétisme et du diamagnétisme.

Les décompositions que nous observons mettent en évidence la faiblesse de l'effet Zeeman qui devrait, en particulier, donner un triplet pour le niveau P de représentation Γ_{15}^-. La faiblesse de cet effet est en accord avec les résultats théoriques que nous obtenons. Elle nous empêche de résoudre complètement le spectre, qui contient certainement davantage de raies que celles que nous décrivons.

Le diamagnétisme, qui produit un déplacement des composantes vers les hautes énergies, n'a pu être analysé en détail, car il intervient rarement seul au niveau d'une composante donnée. Il nous permet cependant de comprendre le déplacement d'ensemble de l'absorption liée à un nombre quantique n donné (figure VIII, 18).

Le comportement du spectre n'a pas pu être analysé quantitativement, et aucun paramètre physique, tels que les facteurs g, n'a pu être déduit de l'expérience. Ceci provient, d'une part, de la complexité des phénomènes observés et d'autre part de l'anisotropie de l'effet du champ. Une analyse quantitative ne pourrait être faite, dans la pratique, que pour un monocristal orienté.

Certaines données nouvelles ont été apportées en ce qui concerne les raies de structure fine. Leur faible intensité et leur grand nombre posent de gros problèmes expérimentaux, mais certaines conclusions nettes ont pu être dégagées. La forte dégénérescence des niveaux D(20) complique considérablement les analyses théoriques, et empêche en grande partie l'élaboration de modèles rigoureux.

Les oscillations observées dans le continuum donnent des éléments de comparaison avec les théories existantes, et montrent les limites de celles-ci. De nouveaux développements, expérimentaux et théoriques, devraient permettre de préciser encore mieux la situation.

Rappelons également que c'est le choix des méthodes de mesures, bien adaptées aux problèmes que nous avons abordés, qui nous a permis d'apporter la majorité des éléments originaux présentés dans ce travail. Ces éléments concernent essentiellement le domaine de champ 0 à 30 kG. Il ne fait pas de doute que l'utilisation de ces méthodes dans un domaine de champ plus étendu permette de préciser encore mieux la situation expérimentale. Il semble, en particulier, qu'une étude précise des oscillations du continuum en présence de champs statiques intenses, soit prometteuse.

Terminons en rappelant que nous avons cherché à présenter un ensemble de résultats aussi complet que possible. Dans la mesure où les moyens techniques dont nous disposions nous l'ont permis, nous pensons avoir atteint ce but. Nous apportons en effet des informations originales sur un certain nombre de points qui étaient (et restent parfois) assez obscurs :

- décomposition des raies P,
- comportement des raies de structure fine,
- effet d'anisotropie du champ,
- oscillations dans le continuum.

Nous avons proposé certaines explications pour une partie des phénomènes que nous observons. C'est ainsi que nous pensons

avoir expliqué la décomposition des raies P en présence de champs faibles, et une partie du comportement des raies de structure fine. Il n'en reste pas moins que l'ensemble des phénomènes que nous observons demande encore de gros efforts expérimentaux et théoriques avant que l'on puisse les expliquer dans le détail.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE XI

1) H. SASAKI et C. KUWABARA - Jal. Phys. Soc. Jap. 34, 95 (1973).

2) M. CERTIER, Thèse d'Etat , Strasbourg (1969).

3) E.F. GROSS, A.G. ZHILICH, B.P. ZHAKHARCHENYA, V.P. MAKAROV et A.I. SIBILEV, Sov. Phys. Sol. State, 5, 238 (1963).

4) J. HALPERN et B.P. ZHAKHARCHENYA, Sol. St. Comm. 5, 633 (1967).

5) A.G. ZHILICH, J. HALPERN et B.P. ZHAKHARCHENYA, Phys. Rev., 188, 1294 (1969).

6) A. BALDERESCHI et F. BASSANI, Compte-Rendu de la Conf. Intern. sur la Phys. des semi-cond. (USAEC Oak-Ridge, 1970) p. 191.

7) M. SHINADA, O. AKIMOTO, H. HASEGAWA et K. TANAKA, J. Phys. Soc. Japan, 28, 975 (1970).

8) R.J. ELLIOTT et R. LOUDON, J. Phys. Chem. Solids, 15, 196 (1960).

9) J.L. DEISS, A. DAUNOIS et S. NIKITINE, Solid State Comm., 7, 1417 (1969) et 9, 603 (1971).

PARTIE E

INTERACTIONS EXCITON-PHONON DANS LA SERIE JAUNE DE Cu_2O

Cette partie comporte deux chapitres. Dans l'un d'eux (chapitre XII), nous étudions les transitions indirectes vers l'état 1S, qui se manifestent, en absorption, par des bords et, en emission, par des raies (répliques avec phonon). Ces deux aspects (absorption et émission) ont été étudiés et nous permettent de préciser certaines constantes du couplage exciton-phonon.

Dans l'autre chapitre, (chapitre XIII), nous décrivons la variation du profil de la raie n=1 en fonction de la température. Nous montrons que ce profil est sensible à la qualité du cristal et séparons les effets respectifs des défauts cristallins et des phonons. Le modèle théorique de Toyozawa [1], modifié par le professeur Haken [2], explique nos résultats expérimentaux. La diffusion de l'exciton 1S par les phonons acoustiques et optiques est en accord quantitatif satisfaisant avec la théorie. Nous trouvons par ailleurs que certaines impuretés (Ag) modifient localement l'énergie de l'exciton 1s, sans le diffuser, contrairement à ce qui est généralement admis.

CHAPITRE XII

TRANSITIONS INDIRECTES VERS L'ETAT 1S DE LA SERIE JAUNE

XII, 1 - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ABSORPTION

On sait qu'il existe des transitions assistées de phonon vers l'état 1S, qui donnent naissance à deux bords d'absorption situés à 105 cm^{-1} de part et d'autre de la raie n=1 (figure IV, 4). Leur étude a été faite par Grun et al. [3] qui ont montré que leur forme et la variation de leur intensité en fonction de la température sont conformes aux données théoriques d'Elliott, rappelées au chapitre I.

Nous avons cherché à mettre en évidence d'autres bords d'absorption, faisant intervenir des phonons distincts de ceux situés à 105 cm^{-1}. Une des techniques les plus puissantes pour cette étude est la modulation de la longueur d'onde, qui permet d'obtenir la dérivée du coefficient d'absorption. Désignons par $\hbar\omega_o$ l'énergie du niveau 1S à k=0 et par $\hbar\omega_i$ celle d'une branche de phonon, également à k=0. Nous savons qu'une transition indirecte donne naissance à des bords dont l'absorption varie comme :

$$\gamma_i \cdot \left[n(\hbar\omega_i) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right] \cdot \left(\hbar\omega - \hbar\omega_o \mp \hbar\omega_i \right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(XII, 1)}$$

où $\hbar\omega$ est l'énergie des photons absorbés, γ_i un coefficient relié à l'interaction de l'exciton et de la branche de phonon d'énergie $\hbar\omega_i$. $n(\hbar\omega_i)$ est le nombre d'occupation du phonon $\hbar\omega_i$.

Au voisinage des singularités du spectre, une technique de modulation de longueur d'onde permet d'obtenir des signaux proportionnels à :

$$\frac{1}{2}\,\gamma_i \cdot \left[n(\hbar\omega_i) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right] \cdot \left(\hbar\omega - \hbar\omega_o \pm \hbar\omega_i \right)^{-1/2} \qquad \text{(XII, 2)}$$

Les singularités du spectre dérivé sont plus prononcées que celles du spectre lui-même, comme on le constate en comparant les exposants apparaissant dans (XII, 1) et (XII, 2).

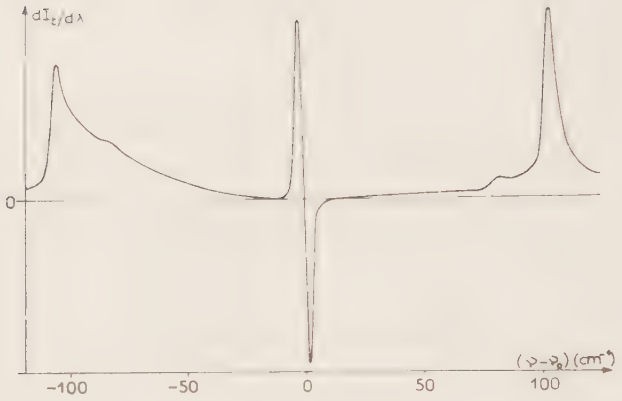


FIGURE XII,1.

Dérivée du spectre d'absorption à 77°K. ν_o est le nombre d'onde de la raie n = 1.

nombre d'onde des phonons à $\vec{k} = 0$	85	108	150	640
γ_i	0,04	1	0,04	0,15

TABLEAU XII,1.

Valeurs normalisées des coefficients γ_i intervenant dans les relations XII,1 et XII,2.

En réalité, les expressions ci-dessus sont modifiées à la fois par un terme d'amortissement, intervenant sur l'état excitonique final (1S), et par les fonctions d'appareil.

Remarquons qu'à basse température seules les singularités d'énergie $(\hbar\omega_o+\hbar\omega_i)$ sont visibles, car $n(\hbar\omega_i)$ est nul, pour un phonon optique. Pour détecter les singularités d'énergie $\hbar\omega_o-\hbar\omega_i$ il est donc nécessaire de faire des expériences à température élevée. Mais le terme d'amortissement signalé plus haut peut être alors important, ce qui diminue le contraste des singularités et rend par conséquent leur détection plus difficile.

Nous avons étudié l'absorption de plusieurs échantillons, polycristallins et monocristallins, préparés au laboratoire, dans des conditions identiques [5]. Leur épaisseur varie de 0,1 à 1 mm. Les spectres obtenus sont semblables pour tous les échantillons. Nous observons (fig. XII, 1 et XII, 2) des bords d'absorption relatifs à quatre branches de phonon dont les nombres d'onde à k=0 sont respectivement : 85, 108, 150 et 640 cm^{-1}. L'intensité relative des signaux correspondant à ces quatre branches ne varie pas de façon appréciable d'un échantillon à l'autre.

Certains échantillons ont été étudiés avant et après un recuit effectué à 950°C pendant 24 h. et sous faible pression (10^{-6} Torr), suivi d'une lente descente en température. Ce traitement ne produit aucun changement dans le spectre étudié.

Nous avons constaté que la forme des signaux est identique pour tous les bords que nous observons : c'est celle d'une raie fortement assymétrique, dont le profil a été calculé par Batz [6]. On peut en conclure que ces bords sont tous décrits par les relations XII, 1 et XII, 2, modifiées par une même fonction d'appareil et un terme d'amortissement commun, lié à l'état final 1S.

Il nous est possible de déterminer les coefficients γ_i des relations XII, 1 et XII, 2, pour les différentes branches de phonon mises en évidence. Nous donnons les valeurs relatives de ceux-ci, dans le tableau XII, 1. Pour ce faire, nous supposons que le coefficient γ_i relatif au phonon de 105 cm^{-1} est égal à 1.

FIGURE XII.2.3.

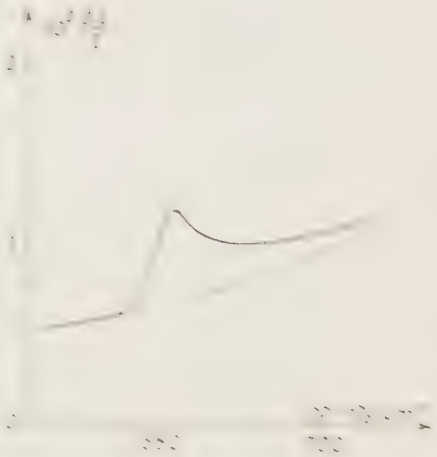


FIGURE XII.2.4.

Dérivée du coefficient d'absorption :
a) au voisinage du second bord rouge, à 4°K.
les points correspondent à la forme théorique
calculée par Baltz [6].
b) au voisinage du bord situé à 650 cm^{-1} de la
raie n = 1.

XII, 2 - INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS EN ABSORPTION

Nous avons vu, au chapitre I, que l'absorption indirecte est proportionnelle (relation I, 34) à :

$$\sum_j \left| \frac{\langle \psi_o | \vec{\varepsilon}.\vec{p} | \psi_j(o) \rangle \langle \psi_j(o) | H_{ph} | \psi_f(\vec{k}) \rangle}{E_j(o) - E_f(k) \pm \hbar\omega_i(k)} \right|^2 \qquad \text{(XII, 3)}$$

pour un phonon d'énergie $\hbar\omega_i(k)$ donné. Dans cette expression ψ_o représente l'état fondamental du cristal, $\psi_j(o)$ un état excitonique (lié ou non) intermédiaire et $\psi_f(\vec{k})$ l'état final requis. Dans le cas des phonons de très petit vecteur d'onde, il est possible, comme l'a fait Elliott [7] de considérer les symétries à k=0. L'élément $\langle \psi_o | \vec{\varepsilon}\vec{p} | \psi_j(o) \rangle$ qui apparaît dans XII, 3 n'est non nul que si $\psi_j(o)$ a la représentation obtenue en faisant le produit direct des représentations de $\psi_o(\Gamma_1^+)$ et de $\vec{\varepsilon}.\vec{p}$ (Γ_{15}^-), c'est-à-dire Γ_{15}^-. L'état final considéré ici, $\psi_f(o)$, ayant la représentation Γ_{25}^+, on déduit de XII, 3 que seuls les phonons de représentations :

$$\Gamma_{15}^- \otimes \Gamma_{25}^+ = \Gamma_2^- + \Gamma_{12}^- + \Gamma_{15}^- + \Gamma_{25}^- \qquad \text{(XII, 4)}$$

peuvent donner naissance à des transitions indirectes. Comme nous l'avons vu au chapitre IV, il existe des branches optiques Γ_2^-, Γ_{12}^- et Γ_{25}^- et deux branches L.O. Γ_{15}^-. Il serait donc possible, en théorie, d'observer cinq couples de bords, alors que nous n'en observons que quatre. Notons enfin que les bords faisant intervenir les phonons L.o. peuvent être identifiés sans ambiguité, puisque leurs nombres d'onde (150 et 640 cm^{-1}) ont été déterminés par des mesures dans l'infra-rouge [8]. Le bord situé à 640 cm^{-1} de la raie n=1, vers les grandes énergies est d'ailleurs facilement observable à l'aide d'un montage classique [9].

Pour discuter de l'intensité respective des bords, il est nécessaire de revenir à la relation (I, 34). Considérons tout d'abord l'expression :

$$\sum_j \frac{\langle c,o|\vec{\varepsilon}.\vec{p}|j,o\rangle\langle j,o|H_{ph}|v,o\rangle}{E_v(o)-E_j(o)\pm\hbar\omega_i} \qquad \text{(XII, 5)}$$

qui apparaît dans I, 34 lorsque le vecteur d'onde du phonon est nul. La représentation de l'état $\langle c,o|$ est Γ_1^+ dans le cas présent. En conséquence, les états intermédiaires $|j,o\rangle$, doivent avoir la représentation Γ_{15}^- afin que $\langle c,o|\vec{\varepsilon}\,\vec{p}|j,o\rangle$ soit non nul. Seule une des bandes de valence (notée v' sur la figure IV, 3) est donc à considérer. Les phonons pouvant donner lieu à des transitions indirectes sont les mêmes que ceux considérés dans les expressions XII, 3 et XII, 4. Cependant $E_v(o)-E_{v'}(o)$ étant relativement grand, il est probable que le mécanisme de l'expression XII, 5 ne donne que de faibles transitions, où les bords faisant intervenir les phonons L.O. devraient prédominer, étant donné la nature du couplage exciton-phonon L.O. Ceci ne correspond pas à la réalité et nous pouvons donc négliger l'expression XII, 5.

Considérons maintenant la quantité

$$\sum_j \frac{\langle c,o|H_{ph}|j,o\rangle\langle j,o|\vec{\varepsilon}\vec{p}.|v,o\rangle}{E_c(o)-E_f(o)\pm\hbar\omega_i} \qquad \text{(XII, 6)}$$

qui apparaît également dans I, 34, lorsque k=O. Les états intermédiaires $\langle j,o|$ doivent avoir l'une des représentations XII, 4, obtenues par le produit direct de la représentation de $|v,o\rangle$, Γ_{25}^+ par la représentation de l'opérateur $\vec{\varepsilon}.\vec{p}$, Γ_{15}^-.

Pour un état intermédiaire de représentation Γ_j donné, l'élément $\langle c,o|H_{ph}|j,o\rangle$ n'est non nul que si le phonon considéré a également la représentation Γ_j, puisque la symétrie de la bande de conduction est Γ_1^+.

Pour discuter de l'intensité relative des transitions indirectes intervenant dans (XII, 6) on doit donc tenir compte de la nature du couplage exciton-phonon et de la valeur de la quantité $|E_c(o)-E_j(o)|$. Considérons les différentes branches de phonon de représentation :

i) Γ_2^- Les états intermédiaires possibles (Γ_2^-) sont très éloignés de la bande de conduction c_1 (fig. V, 3) et le couplage exciton-phonon est sans doute faible. Il en résulte certainement des transitions indirectes de très faible intensité.

Carabatos [10] (cf. tableau IV, 2) a calculé un nombre d'onde de 308 cm^{-1} pour le phonon Γ_2^-. Nous ne detectons pas les transitions indirectes correspondantes, peut être par manque de sensibilité.

ii) Γ_{12}^- - La seconde bande de conduction (c_2) a cette représentation, et bien que le couplage exciton-phonon soit faible pour les phonons Γ_{12}^-, nous devons nous attendre à des transitions indirectes relativement fortes. Il est donc logique d'attribuer la représentation Γ_{12}^- au phonon de 105 cm^{-1} [7].

iii) Γ_{15}^- - L'état intermédiaire est constitué par la bande v' de la figure V, 3. Etant éloignée de la bande c, les transitions avec phonons L.O. doivent être faibles bien que le couplage électron-phonon soit important. Pour ces phonons, il est probable que les deux mécanismes intervenant respectivement dans les relations XII, 5 et XII, 6 aient des importances comparables.

La différence d'intensité entre les bords situés à 150 et 640 cm^{-1} de la raie n=1 intervient à cause de la différence du couplage électron-phonon dans les deux cas. Ce couplage est lié à la polarisation du réseau sous l'action des modes normaux et fait intervenir les constantes $\frac{1}{\epsilon_1}$ et $\frac{1}{\epsilon_2}$ du chapitre IV. A partir des données numériques que l'on possède sur Cu_2O, on peut prévoir que l'intensité du bord à 640 cm^{-1} devrait être supérieure à celle du bord à 150 cm^{-1} par un facteur de trois environ. L'expérience (tableau XII, 1) donne un facteur de 4 environ.

iiii) Γ_{25}^- - Il n'existe pas de bande de symétrie Γ_{25}^- au voisinage de la bande de conduction. En conséquence, les transitions avec phonon Γ_{25}^- doivent être faibles. Cependant le bord situé à 85 cm^{-1} de la raie n=1 pourrait leur être attribué, sachant que la valeur calculée par Carabatos [10] pour le phonon Γ_{25}^- est de 101 cm^{-1}. Dans ce cas, il est probable que la bande de conduction Γ_{25}^-, due à des orbitales 4p du Cuivre (fig. V, 3), n'est pas très éloignée des bandes de conduction Γ_{12}^- et Γ_{25}^+ calculées par Dahl et Switendick [11].

Les résultats expérimentaux concordent donc bien avec la théorie : seules des transitions permises sont observées, et leur intensité est en bon accord avec les estimations que l'on

peut faire, à partir de la structure de bande de Cu_2O. Les impuretés, tensions et autres défauts cristallins ne semblent pas influer sur les transitions indirectes. Nos résultats sont d'ailleurs comparables à ceux de Brahms et Cardona [12] et de Daunois [13], obtenus en électroabsorption. Cependant l'interprétation est moins ambigüe pour un spectre non perturbé, comme dans notre cas.

Notons que l'on n'observe pas de transitions avec phonons vers les états 2S, 3S, etc. Ceci peut être attribué aux faibles valeurs des éléments de matrice du type :

$$\langle \psi_i(o) | H_{ph} | \psi_j(k) \rangle$$

apparaissant dans la relation (XII, 3) quand le rayon de l'état excitonique final f est grand. Un calcul rigoureux est cependant délicat*.

Les transitions indirectes vers les états excitoniques P ne peuvent mettre en jeu que des phonons Γ_{25}^+, comme on l'établit aisément à partir de (XII, 3). Leur intensité n'est calculable qu'en faisant intervenir les hybridations entre bandes à $k \neq 0$ (comme pour le calcul de l'intensité des transitions directes vers les étatsP). En conséquence cette intensité est sans doute extrêmement faible.

Pour terminer, signalons que Compaan et Cummins [14] ont décrit un bord d'absorption, situé à 150 cm^{-1} de la raie n=1, et du côté des grandes énergies. Contrairement à ce que nous obtenons ici, l'absorption ne varierait pas, en fonction de l'énergie du photon absorbé, avec une puissance 1/2 comme dans la relation (II, 1), mais avec une puissance 3/2. Cette loi est obtenue en faisant intervenir des éléments de matrice du type

$$\langle \psi_i(o) | H_{ph} | \psi_f(k) \rangle$$

interdites à k=0, mais faiblement permises à $k \neq 0$.

Nos résultats prouvent que l'élément de matrice ci-dessus est non nul à k=0, mais n'excluent pas qu'il varie avec le vecteur d'onde k. Une singularité telle que celle décrite par Compaan et Cummins est cependant difficile à détecter, surtout

* Voir la note** en fin de ce chapitre.

avec une méthode de mesure directe, comme celle qu'emploient les auteurs. Le bord à 150 cm^{-1} se superpose en effet à celui, plus intense, situé à 105 cm^{-1} de la raie n=1. Or ce dernier n'est parfaitement parabolique que si :

i) l'interaction exciton-phonon est strictement indépendante du vecteur d'onde

ii) la théorie de la masse effective s'applique bien, c'est-à-dire pour k petit.

Il ne serait donc pas surprenant que la forme expérimentale du bord à 105 cm^{-1} ne coincidât pas avec une forme parabolique théorique, en dehors du voisinage immédiat de la singularité, où l'exciton est formé avec un faible vecteur d'onde. Il est possible que les effets observés par Compaan et Cummins soient à rattacher aux effets ci-dessus, plutôt qu'à l'existence de transitions indirectes très faiblement permises.

XII, 3 - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA LUMINESCENCE

La luminescence fait intervenir le même type de mécanisme que l'absorption, et l'on peut écrire qu'elle est proportionnelle à

$$\gamma_i \left[n(\hbar\omega_i) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right] \cdot \left(\hbar\omega - \hbar\omega_o \pm \hbar\omega_i \right)^{1/2} \cdot f(T) \qquad \text{(XII, 7)}$$

où l'on reconnaît la plupart des constantes apparaissant dans (XII, 1). Cependant, à basse température où $n(\hbar\omega_i) \approx o$, seules les singularités situées à $\hbar\omega_o - \hbar\omega_i$ sont visibles. Dans (XII, 7) la fonction f(T) décrit la répartition des excitons dans la bande 1S. On peut utiliser la distribution de Maxwell-Boltzmann par exemple. A basse température les excitons ne peuvent avoir que des vecteurs d'onde très faibles et le spectre est alors composé de raies. Quand la température augmente, ces raies s'élargissent pour donner des bandes assymétriques, présentant des singularités contrastées pour $\hbar\omega = \hbar\omega_o \pm \hbar\omega_i$.

La luminescence permet donc de déterminer, comme pour l'absorption, les coefficients γ_i des relations (XII, 1) et (XII, 7). Malheureusement, sur les échantillons préparés par oxydation du cuivre à haute température, on n'observe pas de luminescence excitonique, quand on excite avec une source conventionnelle.

En 1968, Gross et Kreingold [15] ont rapporté les premières observations de cette luminescence excitonique, faites à basse température sur des échantillons préparés par voie hydrothermale.

Nous avons étudié des échantillons fabriqués suivant cette méthode, au laboratoire, par Mme Robino, que nous tenons à remercier ici. Le mode de préparation a été décrit par Schwab [16]. Ces échantillons sont généralement petits (1 à 2 mm^3 au maximum) et fragiles. Ce sont des aiguilles dont la coupe est cruciforme, et supportant, perpendiculairement à elles-mêmes, des aiguilles de plus faibles dimensions. Souvent, des amas de couleur verte, dont la nature n'a pas été identifiée, recouvrent une partie de l'échantillon.

Rappelons tout d'abord les résultats de Gross et Kreingold. A 4°K, le spectre comporte la raie n=1 (de nombre d'onde ν_o) et des raies assymétriques, situées vers les plus faibles énergies. Certaines de celles-ci correspondent à celles que nous observons en absorption : elles font intervenir des phonons de 88, 108, 152 et 662 cm^{-1}. Trois autres raies sont observées respectivement à 182, 345 et 609 cm^{-1} de la raie n=1. La dernière fait sans doute intervenir un phonon T.O. dont le nombre d'onde $\left(\text{à } \vec{k}=0\right)$ est de 611 cm^{-1} [10]. Les raies situées à (ν_o-150) et (ν_o-182) cm^{-1} ont des intensités comparables. Il est donc étonnant que nous n'ayons rien observé, en absorption, qui corresponde à des transitions indirectes, avec des phonons de 182 cm^{-1}. En revanche la raie située à (ν_o-345) cm^{-1} est la plus faible du spectre. Il est possible que nous ne la détections pas, en absorption, par manque de sensibilité.

A 77°K, Gross et Kreingold observent des bandes d'absorption dont la forme est celle prévue par la théorie. Toutefois, la bande située à (ν_o-182) cm^{-1} est particulièrement faible, comparée à son intensité à 4°K, ce qui est difficilement explicable si l'on admet, comme Gross et al. qu'elle est due à des transitions avec phonons, le nombre d'onde 182 cm^{-1} étant attribué à la branche de représentation Γ_2^-. Il nous paraît plus vraisemblable d'attribuer le nombre d'onde 345 cm^{-1} au phonon Γ_2^-, comme le suggèrent Compaan et Cummins [14], un meilleur accord entre la valeur expérimentale (345 cm^{-1}) et la valeur calculée [10] (308 cm^{-1}) étant ainsi obtenu.

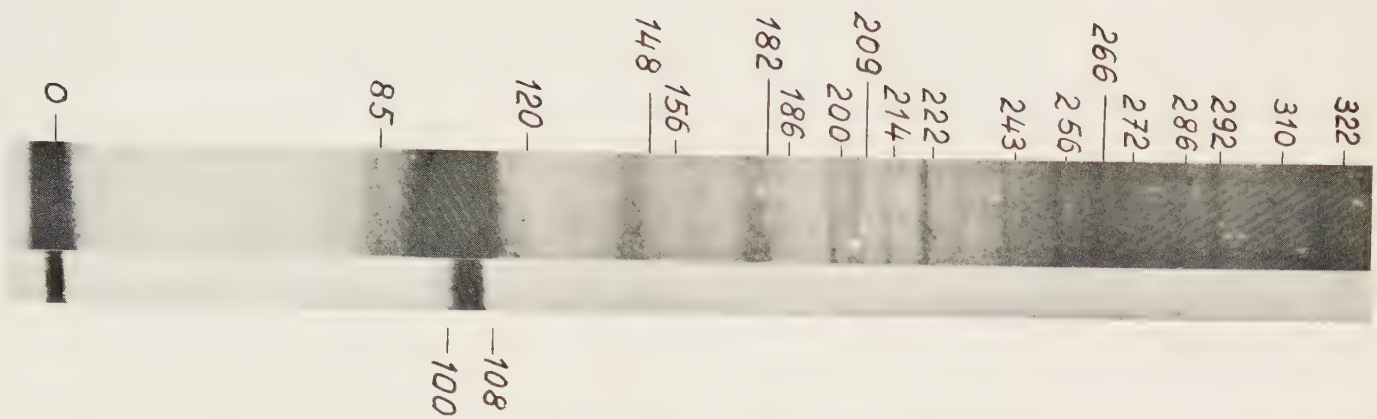
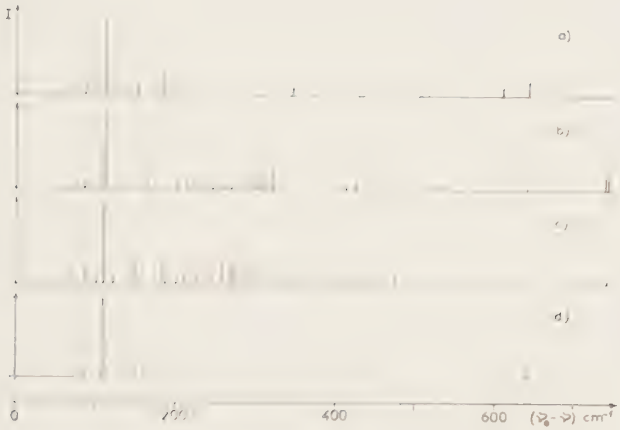


FIGURE XII,3.

Photographie du spectre d'émission d'un échantillon de Cu_2O à 4°K. En face de chaque raie nous indiquons sa position, en cm^{-1}, relativement à celle de la raie n = 1.



Représentation schématique de l'émission de Cu_2O :
a) observée par Gross et al.
b) et c) observée sur deux de nos échantillons
d) observée sur nos échantillons, après recuit.
ν_0 est le nombre d'onde de la raie n=1.

Gross et al. observent, par ailleurs, sur certains échantillons, des raies additionnelles fines, et certaines de leurs répliques avec phonon. L'origine de ces raies est attribuée à des impuretés, ce qui explique qu'elles ne soient pas reproductibles.

Les spectres que nous obtenons comportent un nombre important de raies, à 4°K (figures XII, 3 et XII, 4). Nous retrouvons les mêmes que Gross, mais la majorité des autres n'est pas reproductible. L'intensité de la luminescence est faible et son observation nécessite, avec une détection photographique, des temps de pose de une à quatre heures, sur films Polaroïd rapides (3000 ASA) ou sur des plaques classiques, avec une résolution de 0,2 Å. A 20°K le spectre est encore plus difficile à observer, et à 77°K, nous ne détectons plus rien. Il est donc clair que nos échantillons sont de moins bonne qualité que ceux de Gross.

L'effet le plus intéressant que nous observions est l'action d'un recuit effectué pendant 24 h. à 950°C, dans un vide de 10^{-6} Torr*. Après ce recuit le spectre ne comporte plus que la raie n=1 et des répliques situées à 85, 108, 148 et 640 cm^{-1} de celle-ci. L'intensité de ces répliques ne varie pas d'un échantillon à l'autre, et correspond à ce que l'on attend après l'étude du spectre d'absorption. Il semble que l'on obtienne ainsi le spectre intrinsèque de Cu_2O, aussi bien en absorption qu'en émission.

Dans cette hypothèse, les échantillons de Gross seraient relativement perturbés, ce qui pourrait expliquer, par exemple, la présence de la réplique avec phonon T.O., théoriquement interdite, et le comportement "anormal" de la raie à $(\nu_o - 182)$ cm^{-1}.

Les études de luminescence reportées ici n'apportent finalement que peu de résultats nouveaux et clairement interprétables en ce qui concerne l'interaction exciton-phonon.

Les propriétés des échantillons préparés par voie hydrothermale sont cependant intéressantes. Dans les échantillons normaux, l'exciton est détruit par des phénomènes non radiatifs, faisant intervenir des niveaux d'impuretés. Les propriétés électriques de Cu_2O montrent qu'il existe de tels niveaux, qui sont

* Nous remercions M. Zielinger qui a fait ces recuits.

assez profonds [17].

L'existence de la luminescence dans les échantillons obtenus par voie hydrothermale laisse penser que certains des centres mentionnés plus haut ont disparu. Il serait intéressant d'étudier les propriétés électriques de ces cristaux, pour vérifier ce point.

Les propriétés des centres profonds sont modifiées par des recuits comme ceux qui ont été faits sur nos échantillons, ce qui se manifeste par des changements importants des propriétés électriques [17]. Les propriétés optiques des cristaux obtenus par oxydation du cuivre semblent, en revanche, peu sensibles à ces recuits : ceci a été mentionné au § XII, 1 pour les transitions indirectes. De même, nous avons observé que les raies de structure fine de la série jaune ne sont pas modifiées, contrairement à ce qui est observé pour des recuits effectués à plus haute température (1100 à 1200°C) [18].

La luminescence des échantillons que nous avons étudiés est en revanche sensible aux recuits à 950°C. La disparition des raies d'impureté, laisse à penser que certains centres, assez superficiels, auraient disparus. Mais la luminescence excitonique elle-même n'augmente pas : le recuit ne modifie donc pas assez les propriétés des centres qui favorisent la destruction non radiative des excitons.

En conclusion, les échantillons préparés par voie hydrothermale ont des propriétés qui diffèrent nettement de celles des échantillons que nous utilisons habituellement. Il serait intéressant de préciser davantage l'origine de ces différences. Cela demanderait d'améliorer la qualité et la taille des cristaux pour effectuer de nouvelles mesures (optiques ou électriques). Ceci ne semble pas demander de gros moyens.

** La forte largeur des raies 2s et 3s introduit par ailleurs un facteur d'amortissement (cf. § XII, 1) qui diminue le contraste des bords. Ce mécanisme pourrait également s'appliquer aux transitions indirectes vers la raie 1s de la série verte. Les transitions directes vers le niveau Γ_{25}^{+} de l'état 1s vert n'ont pas encore été observées. Il est à supposer qu'elles

donnent une raie relativement large, qui n'est pas détectée, même avec les méthodes différentielles que nous utilisons.

L'ensemble des transitions indirectes vers les raies 1s verte et 2s, 3s ... jaune pourrait éventuellement expliquer la variation du fond continu d'absorption au niveau des raies P.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE XII

1) Y. TOYOZAWA, Progr. theor. Phys., 20, 53 (1958).
2) H. HAKEN, Communication privée.
3) J.B. GRUN, M. SIESKIND et S. NIKITINE, J. Phys. Chem. Solids, 19, 189 (1961).
4) R.J. ELLIOTT, C.R. Conf. int. semi-cond., Prague 1960.
5) M. GROSMANN, J. Chim. Phys. et Physico-Chim. biol., 62, 1129 (1965).
6) B. BATZ, Thèse, Univ. libre de Bruxelles (1967).
7) A.J. ELLIOTT, Phys. Rev., 124, 340 (1961).
8) C. CARABATOS, A. DIFFINE et M. SIESKIND, J. Phys., 29, 529 (1968).
9) V.T. AGEKYAN, E.F. GROSS et A.A. KAPLYANSKII, Sov. Phys. Sol. State, 7, 623 (1965).
10) C. CARABATOS, Phys. Stat. Sol., 37, 773 (1970).
11) J.P. DAHL et A.C. SWITENDICK, J. Phys. Chem. Solids, 27, 931 (1966).
12) S. BRAHMS et M. CARDONA, Sol. St. Com., 6, 733 (1968).
13) A. DAUNOIS, Thèse d'état, Strasbourg 1974.
14) A. COMPAAN et H.Z. CUMMINS, Phys. Rev., B6, 4753 (1972).
15) E.F. GROSS et F.I. KREINGOLD, JETP Letters, 7, 1968, C.R. IXème Conf. int. semi-cond., Moscou, 1968, p. 462.
16) C. SCHWAB, Thèse d'état, Strasbourg 1970.
17) J.P. ZIELINGER, M. TAPIERO et C. NOGUET, Annales de Physique, 7, 95 (1972).
18) J.B. GRUN et S. NIKITINE, J. Phys. Radium, 23, 159 (1962).

CHAPITRE XIII

ETUDE DU PROFIL DE LA RAIE n=1 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

XIII, 1 - INTRODUCTION

L'étude du profil d'une raie excitonique permet, comme les effets discutés au Chapitre XII, d'obtenir des données sur le couplage exciton-phonon. La théorie de Toyozawa [1], rappelée au chapitre III, suffit généralement pour analyser l'expérience. Cependant l'étude expérimentale d'une raie est très souvent rendue difficile pour les raisons suivantes :

i) dans les spectres de première classe, les raies sont fortement absorbantes. On doit alors utiliser des échantillons de faible épaisseur, dont les propriétés peuvent différer notablement de celles d'échantillons massifs.

ii) dans un grand nombre de cas, les raies empiètent l'une sur l'autre, et l'analyse des profils est complexe.

iii) les raies sont souvent superposées à un fond continu qu'il est nécessaire de définir plus ou moins arbitrairement. Ceci limite fortement la précision des mesures. C'est le cas dans la série jaune de la cuprite (raies P) qu'il est favorable d'étudier, à priori, en raison de sa faible absorption (spectre de deuxième classe) et de sa grande constante de Rydberg, qui conduit à des raies nettement séparées.

D'autre part, la théorie n'est bien établie que dans les cas concernant :

i) les raies de faible absorption, pour lesquelles l'interaction exciton-lumière peut être traitée comme une perturbation

ii) les raies pour lesquelles on peut négliger les diffusions interbandes : c'est le cas de l'état 1S de la série de plus basse énergie, dans un corps quelconque et à basse température.

iii) les corps où l'interaction exciton-phonon est faible : corps à faible caractère ionique et non piézoélectriques. Notons cependant que le cas d'un couplage fort est plus facile à étudier qu'un cas de couplage intermédiaire.

L'étude de la raie n=1 de la série jaune de Cu_2O est particulièrement favorable, tant du point de vue expérimental (faible absorption, raie isolée, existence d'un fond continu bien

défini), que du point de vue théorique (faible interaction exciton-lumière, absence de diffusions interbandes, faible couplage exciton-phonon).

Il existe cependant des difficultés. En premier lieu, la très faible largeur de la raie impose un appareillage à forte résolution (de l'ordre de 0,1 Å), donc peu lumineux. En second lieu, l'absorption est très faible (de l'ordre de 10 cm^{-1} au maximum de la raie), et l'on doit utiliser des échantillons épais afin d'obtenir une bonne sensibilité dans les parties latérales (pieds) de la raie. Pour une étude en fonction de la température T, l'épaisseur de l'échantillon ne peut être librement choisie, car la raie apparaît sur un fond continu dont l'intensité augmente avec T. Une trop forte épaisseur réduirait la précision à température élevée. Nous avons utilisé des échantillons d'une épaisseur de l'ordre du millimètre qui offrent des conditions acceptables jusqu'à 200°K. Malgré tout, une méthode de mesure classique, utilisée pour un large domaine de température, ne peut donner qu'une précision médiocre dans les pieds des raies : c'est pourquoi nous utilisons la méthode de modulation de la polarisation, décrite aux chapitres V et VI, dans une géométrie expérimentale où la raie est totalement polarisée.

Il existe également des difficultés théoriques. On sait, en effet, que la largeur de la raie, à température donnée, varie de façon importante d'un échantillon à l'autre. Nous l'avions observé lors d'une précédente étude de la raie n=1 [2], et l'on a montré depuis que ce fait est imputable à l'argent [3] présent dans le réseau. Le profil de la raie doit donc être analysé à la fois en terme de phonons et en terme de défauts cristallins. Ceci n'a pu être accompli que grâce à l'élaboration d'un modèle théorique original, dû au professeur Haken [4].

XIII, 2 - DONNEES SUR LE MONTAGE EXPERIMENTAL

Le principe de la mesure, pour une raie totalement polarisée, a été donné au paragraphe V, 3 et le montage expérimental est décrit au paragraphe VI, 2. Les mesures sont effectuées sur des échantillons normaux à l'axe (110) : la raie n=1 est alors totalement polarisée [6]. La quantité $K(\nu).e$, où $K(\nu)$ est le

coefficient d'absorption de la raie et e l'épaisseur de l'échantillon, est obtenue. Des valeurs de 10^{-3} sont aisément atteintes (fig. XIII, 1). Les mesures au centre de la raie ne posent pas de problèmes particuliers, dans nos conditions expérimentales.

La bande passante du montage (largeur à mi-hauteur d'une raie d'émission fine) est de 0,15 Å, pour les mesures à basse température (T≲100°K). Pour les températures supérieures, nous avons pu utiliser une bande passante de 0,25Å, ce qui permet d'améliorer la qualité des enrégistrements, sans affecter la forme de la raie.

Les échantillons, notés 1, 2, 3 ont des épaisseurs respectives de 0,4, 1,20 et 2,5 mm. Ils ont été préparés et orientés par le service de cristallogenèse du laboratoire (1 et 2) et par M. Grosmann (n° 3). L'échantillon n° 3 a été également étudié après un recuit effectué à 700°C, pendant 24 h et dans un vide de 10^{-5} T. suivi d'un lent refroidissement. Un tel traitement modifie considérablement les propriétés électriques de CdS, sans doute par suppression ou compensation de certains niveaux accepteurs [7]. L'échantillon recuit est noté 3'.

XIII, 3 - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Une première analyse de nos résultats montre que la raie a un profil non conforme aux prévisions de Toyozawa : la raie a un caractère gaussien à basse température, et lorentzien à haute température. Le profil de Voigt, obtenu par convolution d'une raie gaussienne et d'une raie lorentzienne correspond bien aux courbes d'absorption expérimentales.

XIII, 3, 1 - Profil de Voigt

Pour définir ce profil de Voigt, nous introduirons certains paramètres qui seront justifiés par la suite. La partie gaussienne est une loi de probabilité :

$$F(\nu)d\nu = d\nu.A^{-1}\pi^{-1/2}\exp\left[-(\nu-\nu_o)^2A^{-2}\right] \qquad \text{(XIII, 1)}$$

caractérisée par le nombre d'onde central et la "demi-largeur" A. La partie lorentzienne a la définition habituelle :

$$G_{\nu'}(\nu) = K_m\left[1+2\Delta(\nu-\nu')B^{-1}\right]\cdot\left[1+(\nu-\nu')B^{-2}\right]^{-1} \qquad \text{(XIII, 2)}$$

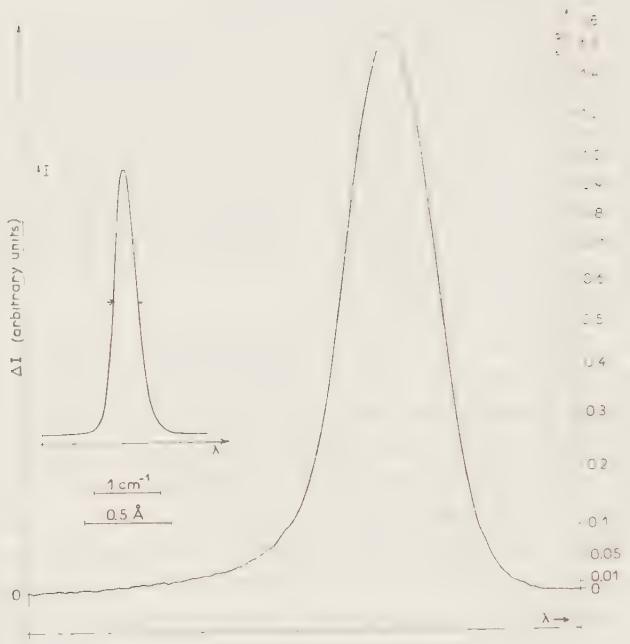


FIGURE XIII,1.

Signal ΔI obtenu au niveau de la raie n = 1 en modulant la polarisation, pour l'échantillon n°3, à la température de 19 °K. Des valeurs de la quantité K.e de l'ordre de 10^{-2} sont obtenues avec une bonne précision. Cette dernière est accrue, pour les mesures à plus haute température, par une augmentation des constantes de temps des appareils de mesure. Le médaillon montre le profil d'une raie d'émission fine.

d'une raie de coefficient d'absorption maximum K_m, de nombre d'onde central ν', de largeur à mi-hauteur 2B et d'assymétrie Δ.

Le profil de Voigt est défini par :

$$K(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\nu')G_{\nu'}(\nu)d\nu' \qquad \text{(XIII, 3)}$$

La figure XIII, 2 donne quelques exemples de profils de Voigt normalisés, dans le cas Δ=O et pour différentes valeurs du paramètre a=B/A. On remarque que les différentes courbes ne sont bien séparées qu'en dehors de la partie centrale de la raie, et qu'une détermination précise du paramètre a, sur une courbe expérimentale est certainement délicate.

Aucun des paramètres A, B, K_m et Δ utilisés dans la définition XIII, 3 ne peut être directement calculé à partir d'une courbe. Nous exposons dans la suite les méthodes que nous utilisons pour les déterminer.

XIII, 3, 2 - Détermination des paramètres de Voigt

Ces paramètres peuvent être déduits par comparaison directe entre les courbes expérimentales et un réseau de courbes calculées. Ceci s'effectue après normalisation de la hauteur et de la largeur des raies : il ne reste alors que deux paramètres indépendants : a=B/A et Δ. Ce procédé n'est en fait applicable que si a ou Δ est fixé. Pour Δ=O, en particulier, il existe des courbes tabulées [8] . Dans le cas contraire, il serait nécessaire de calculer un nombre trop important de courbes et l'on aura recours à un autre procédé.

L'un de ceux-ci consiste à définir un programme de minimalisation traité sur ordinateur. Dans le cas présent, cette méthode serait lourde, en raison de la définition intégrale de l'absorption. Il serait en outre nécessaire d'introduire des facteurs de pondération, afin de tenir compte des variations de la précision expérimentale, dans le domaine des nombres d'onde étudié.

En revanche, certaines méthodes indirectes peuvent conduire à des solutions rapides. Dans le cas d'une courbe normalisée, par exemple, le paramètre a peut-être déterminé en mesurant la largeur, la hauteur et l'aire de la courbe. Mais l'expérience montre que la précision obtenue est très médiocre. Deux méthodes

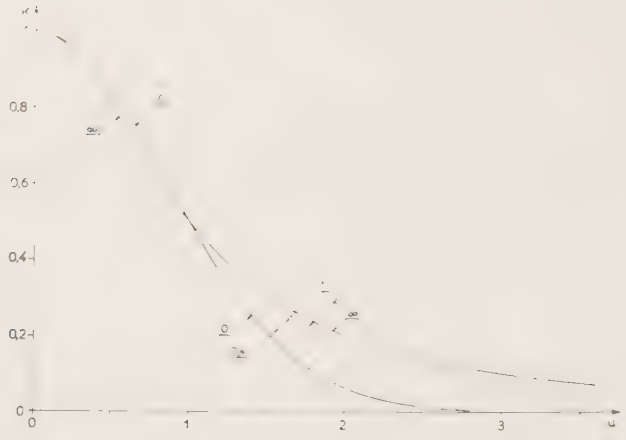


FIGURE XIII,2.

Profil de Voigt normalisés, pour différentes valeurs de a.

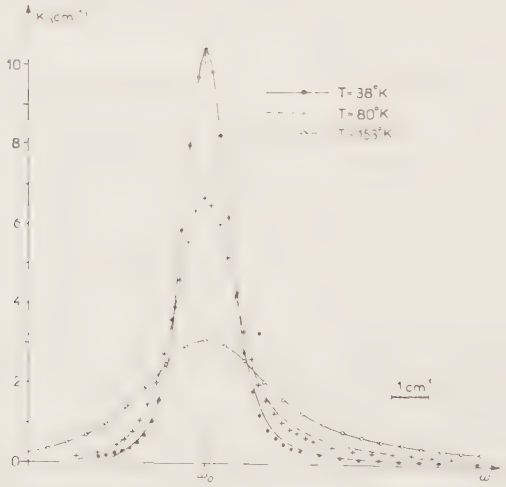


FIGURE XIII,3.

Profil expérimental de la raie pour trois valeurs de la température, (échantillon n°3) et points calculés à partir de la relation [XIII,3]. La raie se déplaçant avec la température, les abscisses ont été normalisées.

plus subtiles , et fréquemment utilisées, s'imposent alors : celle des moments et les transformées de Fourier (T.F.). Il est aisé de montrer que la méthode des moments est inapplicable dans le cas présent, car la partie lorentzienne est peu convergente. En revanche, une T.F. semble bien adaptée : la convolution est remplacée, dans l'espace réciproque, par un simple produit de fonctions. Définissons la T.F. $\hat{f}(t)$ d'une fonction $f(\nu)$ par :

$$\hat{f}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu) \exp(i2\pi\nu t) d\nu \qquad \text{(XIII, 4)}$$

On trouve, dans les tables usuelles, que la T.F. de la fonction $K(\nu)$ définie par XIII, 3 s'écrit :

$$\hat{K}(t) = K_m \pi B \left[\exp(-A^2t^2/4 - B|t| - i\nu_o t)\right] . \left[1 - 2\Delta i\eta(t)\right] \qquad \text{(XIII, 5)}$$

où

$$\eta(t) = \begin{cases} +1 & \text{si } t>0 \\ 0 & \text{si } t=0 \\ -1 & \text{si } t<0 \end{cases} \qquad \text{(XIII, 6)}$$

En raison de la partie oscillante $\exp(-i\nu_o t)$ de (XIII, 5), on utilise, en pratique, le module de $\hat{K}(t)$ soit :

$$M\left[\hat{K}(t)\right] = K_m \pi B \left[\exp(-A^2t^2/4 - B|t|)\right] . \left[1 + 4\Delta^2\eta^2(t)\right] \qquad \text{(XIII, 7)}$$

qui a une forme analytique particulièrement simple. En théorie, il suffit donc de calculer le module de la T.F. de la courbe expérimentale et de déterminer, soit graphiquement, soit par un calcul, les différents paramètres recherchés.

Dans la pratique, nous avons rencontré deux difficultés :

i) Δ est toujours faible dans le cas étudié ($|\Delta| \leq 0,1$). Or d'après XIII, 6 et XIII, 7, Δ se calcule d'après la discontinuité de $M\left[\hat{K}(t)\right]$ à l'origine, qui est égale à $4\Delta^2$. Elle est donc faible, et en conséquence la détermination de Δ est très peu précise.

ii) la définition de la T.F. implique, en toute rigueur, la connaissance de la courbe expérimentale dans un domaine infini. Dans la pratique, ce domaine est forcément restreint,

ce qui introduit des erreurs (cf. problèmes d'apodisation): la transformée de Fourrier de la courbe expérimentale n'a pas la forme théorique (XIII, 6) et nous ne pouvons pas considérer les paramètres déduits de la T.F. comme exacts, sans vérification.

Il est donc nécessaire de procéder à une comparaison, dans l'espace des nombres d'onde, entre courbes expérimentales et courbes calculées d'après XIII, 3. Nous constatons qu'il est alors nécessaire de changer légèrement la valeur des paramètres obtenus par T.F. pour obtenir un bon accord (les comparaisons se font visuellement). Nous pouvons, de plus, apprécier les erreurs sur a et Δ en déterminant les domaines pour lesquels ces paramètres donnent des courbes calculées en accord satisfaisant avec la courbe expérimentale considérée.

Il est aisé de constater, sur la figure (XIII, 2), que la précision sur a n'est bonne que pour $a \simeq 1$. Nous obtenons alors A et B à 10% près environ (ce cas correspond au domaine $T \geq 100°K$). A basse température, nous obtenons des valeurs de a inférieure à 0,5 : la précision sur A est alors accrue, mais la précision sur B se détériore.

La détermination de Δ est délicate, dans le cas présent. A très basse température (0-20°K), les raies sont symétriques ($\Delta \simeq 0$), alors qu'elles sont légèrement assymétriques à haute température ($\Delta \simeq -0,1$ à 180°K). Dans ce dernier cas, la précision sur Δ est cependant mauvaise (25%), ce paramètre restant relativement faible. Sa variation avec T est donc mal appréciée : une variation linéaire, de la forme $\Delta = -0,1(T/180)$ semble conforme à l'expérience, mais n'est pas rigoureusement établie.

Pour finir, rappelons que le profil de Voigt permet de déterminer davantage de paramètres physiques que les profils lorentzien et gaussien habituels. Mais l'analyse de ce profil ne peut être faite que sur des courbes connues avec une bonne précision dans un large domaine de longueur d'onde. Même dans ce cas la précision finale sur les paramètres recherchés est limitée, quelle que soit la méthode d'analyse utilisée.

XIII, 4 - ERREURS EXPERIMENTALES

A part les erreurs mentionnées ci-dessus, il existe des erreurs expérimentales que nous allons discuter.

XIII, 4, 1 - Erreurs accidentelles

Une première source d'erreurs peut provenir de la mauvaise stabilité de la température au cours de l'expérience, ce qui produit un déplacement de la raie pendant l'enregistrement, et de l'existence de gradients de température dans l'échantillon. Les contrôles photographiques mentionnés au paragraphe VII, 2 et plusieurs enregistrements effectués à la même température montrent que les erreurs ci-dessus sont inférieures à 5%, en ce qui concerne la largeur de la raie.

XIII, 4, 2 - Erreurs introduites par la fonction d'appareil

La seconde source d'erreurs provient de la résolution finie du spectrographe. La courbe d'absorption que l'on obtient est en fait la convolution de la courbe réelle, que l'on cherche à déterminer, par la fonction d'appareil.

Dans certains cas, concernant surtout les spectres d'émission, il est assez aisé de déterminer les paramètres réels d'une raie : si par exemple, la raie d'émission est lorentzienne et si la fonction d'appareil est une gaussienne de largeur connue, on observera une raie de Voigt. Il existe une relation entre les largeurs des trois raies mentionnées ci-dessus et l'on peut donc calculer la largeur de la raie étudiée.

En absorption, seul le coefficient d'absorption $K(\nu)$ a une forme simple. La quantité mesurée sur l'appareil est proportionnelle à $\exp -K(\nu).e$ où e est l'épaisseur de l'échantillon. Pour une raie donnée, l'allure de la courbe enregistrée dépend de e. De ce fait, on ne peut pas utiliser les formules de correction valables en émission, comme cela a été fait par erreur [2, 3]. On peut avoir recours à des tables numériques [9] établies pour des cas simples (raies et fonctions d'appareil lorentzienne et gaussienne). Ces tables nous permettent de constater que la largeur et la hauteur des raies sont affectées d'erreurs de 10% au maximum. Ces erreurs sont systématiques : la largeur mesurée est supérieure à la largeur réelle, par exemple.

Les erreurs affectant chacune des quantités A et B sont difficiles à évaluer ; on peut penser, en particulier, que les faibles valeurs de B que nous déterminons à basse température

(fig. XIII, 6) sont entachées d'erreurs importantes (2B étant du même ordre de grandeur que la bande passante). En revanche, les erreurs affectant A et B au-dessus de 100°K sont négligeables, comme nous avons pu le constater en changeant la bande-passante de l'appareil dispersif.

Signalons que nous avons essayé d'effectuer la déconvolution des courbes expérimentales, ce qui devrait permettre de calculer la courbe réelle d'absorption, connaissant la fonction d'appareil. Ces essais n'ont pas été assez concluants pour être systématiquement applicables à l'ensemble de nos courbes.

XIII, 4, 3 - Précision finale des résultats expérimentaux

En regroupant les différents types d'erreur qui affectent nos résultats, nous pouvons estimer l'erreur totale sur A à 15%, décomposée en 5% d'erreurs accidentelles (paragraphe XIII, 4, 1) et 10% d'erreurs systématiques dues soit à la fonction d'appareil (T<100°K), soit à l'indétermination sur a(T>100°K).

Pour B, ces erreurs sont également de l'ordre de 15% pour T>100°K, et ont alors les mêmes origines que les erreurs sur A. A basse température, l'erreur relative sur B est certainement importante (faible valeur de B comparée à la bande passante, mauvaise détermination de a), mais on peut estimer que la valeur absolue de B reste inférieure à 0,5 cm^{-1}. L'allure générale de la courbe de la fig. XIII, 6 n'est donc pas, en définitive, trop affectée par les erreurs. De même l'évolution de la forme de la raie, qui a un caractère gaussien plus prononcé à basse température qu'à haute température, est bien établie, comme on le constate à partir des figures XIII, 5 et XIII, 6.

XIII, 5 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour tous les échantillons étudiés nous observons, quand la température augmente : un déplacement vers les faibles énergies[10], un élargissement et une diminution de hauteur de la raie n = 1. Simultanément, le rapport a=B/A augmente et une légère assymétrie apparaît. La figure XIII, 3 illustre ce comportement, et montre qu'il existe un bon accord entre les courbes expérimentales et les profils de Voigt calculés à l'aide de la relation XIII, 3. Les variations de la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ et du

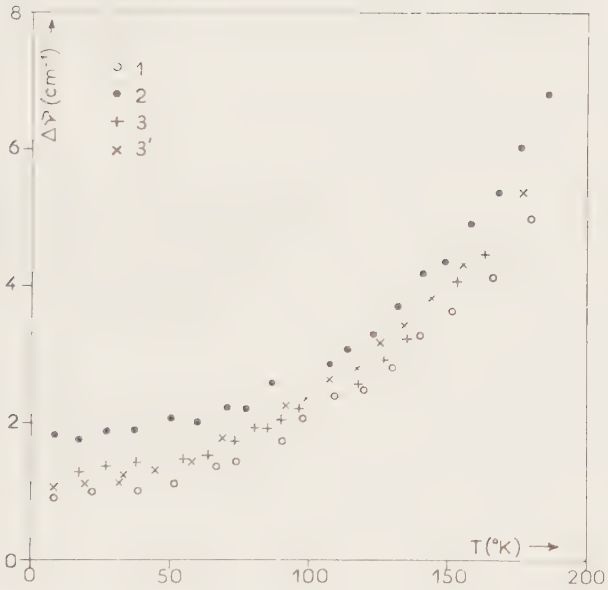


FIGURE XIII,4.

Variation de la largeur à mi-hauteur, de la raie n = 1, 1 , en fonction de la température T.

coefficient d'absorption maximum de la raie sont indiqués sur les figures XIII, 4 et XIII, 8. Comme nous l'avions observé antérieurement, $\Delta\nu_{1/2}$ varie peu en-dessous de 60°K, puis augmente rapidement. La dispersion des points correspondants aux divers échantillons est observée dans tout le domaine de température étudié. K_o, le coefficient d'absorption maximum (hauteur) de la raie, que l'on ne doit pas confondre avec K_m, qui a été défini dans XIII, 2 pour la partie lorentzienne de la raie, varie approximativement suivant une loi exponentielle :

$$K_o(T) = K_o(o)\ \exp(-T/T_o)$$

où $T_o \simeq 160°K$.

La variation des paramètres A et B est donnée par les figures XIII, 5 et XIII, 6. On remarque que B semble être un paramètre intrinsèque du cristal, alors que A, au contraire, varie fortement d'un cristal à l'autre : ceci suggère de lier B aux phonons et A aux défauts cristallins.

Nous avons également mesuré l'aire A de la raie n=1. A basse température, elle correspond, pour tous les échantillons, à un facteur f de $5 \pm 0{,}5\ 10^{-9}$. A 180°K, l'aire augmente de 10% environ pour l'échantillon n° 3 et de 50% environ pour les autres. Le paramètre K_m a été déterminé à partir de l'égalité $A = K_m \pi B$. Sa variation est exponentielle :

$$K_m(T) = K_m(o)\ \exp(-T/T_1)$$

où T_1 90°K (fig. XIII, 7).

XIII, 6 - DISCUSSION

XIII, 6, 1 - Définition du profil de Voigt

Dans le cas de Cu_2O, le couplage exciton-phonon est faible (cf. § IV, 4) et les raies excitoniques devraient être lorentziennes [1]. Un caractère légèrement gaussien pourrait éventuellement apparaître à haute température, le couplage exciton-phonon augmentant [1]. Dans le domaine de température étudié ici, cette éventualité est peu probable.

D'autre part, Toyozawa prévoit que les impuretés doivent élargir les raies excitoniques, en diffusant l'exciton, tout en conservant la forme lorentzienne.

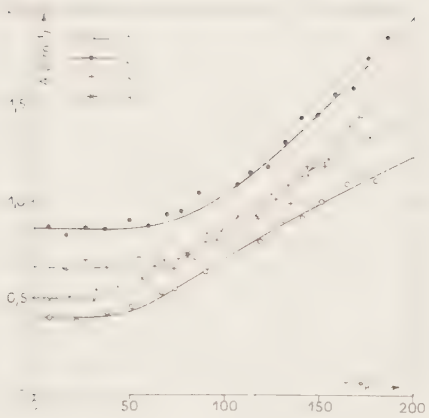


FIGURE XIII,5.

Variation du paramètre gaussien A avec la température T. Les courbes dessinées ont été calculées en utilisant la relation [XIII,13] et les valeurs numériques données dans le texte.

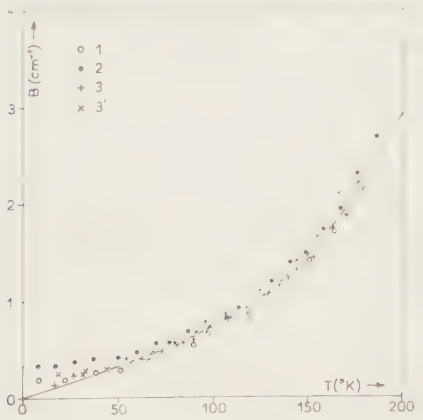


FIGURE XIII,6.

Variation du paramètre lorentzien B. La courbe en trait plein a été calculée en utilisant la relation [XIII,10] et les valeurs numériques [XIII,11].

Pour expliquer nos résultats, il est donc nécessaire de faire appel à d'autres mécanismes. Le professeur Haken [4] suppose que les impuretés, en modifiant localement le potentiel cristallin, changent légèrement l'énergie de l'exciton 1S : l'absorption a lieu pour le nombre d'onde $\nu_0+\delta\nu$, ν_0 étant un nombre d'onde central et $\delta\nu$ une fonction des coordonnées dans le cristal. Si les champs locaux, responsables des fluctuations $\delta\nu$ sont dus à une superposition d'un grand nombre de défauts donnant des perturbations à longue portée, $\delta\nu$ doit avoir une distribution gaussienne. Une telle distribution pourrait cependant correspondre à d'autres situations physiques.

L'exciton créé avec le nombre d'onde $\nu_0+\delta\nu$ est ensuite diffusé par les phonons. Ceci réduit sa durée de vie et conduit à une absorption locale de forme lorentzienne. L'absorption macroscopique est constituée par la superposition des raies locales lorentziennes, distribuées suivant une loi de probabilité gaussienne : c'est la convolution définie par les relations (XIII, 1) à (XIII, 3).

Dans ce modèle, B ne dépend que des phonons et A des défauts cristallins : ceci est en accord avec l'expérience. Cependant, on y suppose que les impuretés ne diffusent pas l'exciton, contrairement aux hypothèses de Toyozawa. Ceci peut s'expliquer si le champ local dû aux impuretés ne varie que très lentement dans l'espace : la fonction d'onde excitonique s'ajuste de façon adiabatique et aucune diffusion n'intervient. Notons que ce modèle peut n'être valable que pour des excitons de petit rayon.

Discutons maintenant séparément des variations de B et de A avec la température.

XIII, 6, 2 - Effet des phonons : variation de B

La partie lorentzienne de la raie et le caractère intrinsèque du paramètre B, nous permettent d'utiliser la théorie de Toyozawa. La largeur 2B devrait s'écrire, suivant (III, 16) :

$$2B = \Gamma \sum_r a_r \, n(\hbar\omega_r) \qquad \text{(XIII, 5)}$$

A basse température, seuls les phonons acoustiques interviennent, et dans notre cas leur action est prépondérante jusqu'à 60°K (fig. XIII, 6). Ceci se traduit par une variation

linéaire de B, suivant (III, 22), que l'on peut écrire :

$$2B = \alpha T \qquad \text{(XIII, 9)}$$

La valeur de α que l'on déduit de l'expérience est de l'ordre de 12.10^{-3} $cm^{-1}/°K$. En utilisant cette valeur dans l'expression (III, 22) on peut calculer le potentiel de déformation $|E_c-E_v|$ qui n'est pas connu pour Cu_2O. On obtient une valeur de 7 eV, ce qui paraît très vraisemblable pour un semiconducteur.

Au-dessus de 60°K, les phonons optiques interviennent. On peut supposer que seuls les modes L.O. aient une contribution importante, de part la nature de leur couplage avec les porteurs. Dans ce cas, nous écrirons 2B sous la forme III,16' :

$$2B = \alpha T + a_1\, n(\hbar\omega_1) + a_2\, n(\hbar\omega_2) \qquad \text{(XIII, 10)}$$

où les indices 1 et 2 désignent les branches de nombre d'onde respectif 149 et 645 cm^{-1}.

En utilisant, dans la relation (XIII, 10) ci-dessus, les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \alpha &= 12 \;\; 10^{-3}\ cm^{-1}/°K \\ a_1 &= 0{,}50\ cm^{-1} \\ a_2 &= 134\ cm^{-1} \end{aligned} \qquad \text{(XIII, 11)}$$

nous obtenons la courbe en trait plein de la figure XIII, 6, qui est en bon accord avec l'expérience.

On peut également calculer a_1 et a_2 à l'aide de la relation (III, 23). En utilisant les valeurs numériques données au chapitre IV on obtient :

$$\begin{aligned} a_1 &= 0{,}65\ cm^{-1} \\ a_2 &= 65\ cm^{-1} \end{aligned} \qquad \text{(XIII, 12)}$$

Les présents résultats expérimentaux et certaines constantes de Cu_2O étant données avec peu de précision, l'accord entre l'expérience et la théorie est satisfaisant. Ceci confirme donc la validité de la théorie de Toyozawa, dans le cas des couplages faibles.

A part les diffusions par les phonons acoustiques et les phonons L.O., mises en évidence ci-dessus, il peut exister

des diffusions, à priori plus faibles. Elles peuvent résulter, en premier lieu, des processus multi-phonons. Lors d'une analyse antérieure de certains de nos résultats, le professeur Sulz a suggéré d'inclure les processus à deux phonons. Il semble cependant que notre précision expérimentale ne permette pas de les détecter. En second lieu, les processus à un phonon négligés dans la relation (XIII, 8), ne peuvent être complètement niés. Ils feraient intervenir les modes optiques non L.O. La variation de B_1 observée expérimentalement, montre cependant, après analyse, que l'action des phonons de plus faible nombre d'onde (88 et 105 cm^{-1}) est négligeable. En revanche les phonons Γ_5^-, dont le nombre d'onde à k=0 serait de l'ordre de 300 cm^{-1} (12), pourraient participer d'une manière sensible à la diffusion de l'exciton 1S. La précision expérimentale actuelle ne permet pas de bien vérifier ce point.

Dans l'analyse ci-dessus, nous avons négligé les effets interbandes. Ceci est justifié pour les diffusions vers les niveaux 1S, 2S, 2P etc. des séries jaunes et verte, qui sont situés loin au-dessus du niveau considéré ici (700 cm^{-1} et plus). Mais il existe, au voisinage du niveau Γ_{25}^+ (orthoexciton) étudié ici, un niveau Γ_2^+ (paraexciton) vers lequel les transitions sont interdites. Il serait situé à environ 60 cm^{-1}, d'après Certier (12), ou 90 cm^{-1}, d'après Kreingold (13), en-dessous du niveau Γ_{25}^+. La disposition relative des niveaux Γ_{25}^+ et Γ_2^+ devrait se traduire par une assymétrie positive de la raie n=1, s'il existait des transitions interbandes entre Γ_{25}^+ et Γ_2^+ (la raie devrait être plus étendue du côté des faibles énergies que du côté des grandes énergies). Ceci devrait être observable à très basse température, car des diffusions avec création de phonons sont possibles dans le processus considéré.

L'expérience montrant que la raie n=1 est symétrique à basse température et que Γ est en outre négatif à haute température, on peut conclure que les diffusions entre Γ_{25}^+ et Γ_2^+ sont négligeables.

La variation de Γ peut donc être attribuée aux seules diffusions intrabandes. Elle peut être analysée à l'aide des relations (III,24) à (III, 26). A partir des données expérimentales (XIII, 11), il est aisé de vérifier que les phonons acoustiques

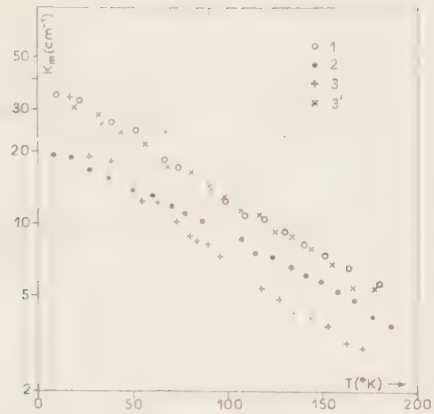


FIGURE XIII,7.

Variation du paramètre K_m intervenant dans la partie lorentzienne de l'absorption.

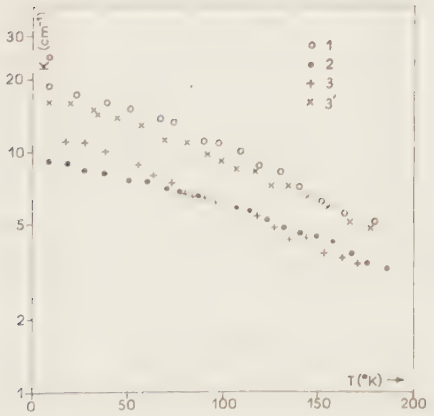


FIGURE XIII,8.

Variation de la hauteur K_o de la raie n = 1.

doivent avoir une action prépondérante. La relation (III, 25) nous permet d'établir la loi théorique :

$$\Delta = -1 \cdot T$$

alors que l'expérience donne approximativement :

$$\Delta \simeq -0{,}6\ 10^{-3} T$$

où T est exprimé en °K.

XIII, 6, 3 - Effet des impuretés : variation de A

La variation de A avec la qualité de l'échantillon est compréhensible à l'aide du modèle de Haken. Les expériences de Schwab et al. [3] montrent que les traces d'argent sont les principales responsables de cet effet, à basse température.

En revanche, la variation de A avec la température est plus surprenante. On peut lui attribuer un caractère intrinsèque ou non. Dans le premier cas, on devrait rattacher la variation de A aux phonons, car il n'est pas impossible, comme nous l'avons noté au début de cette discussion, qu'un caractère gaussien apparaisse à haute température. Mais la partie de A dépendant de la température devrait être identique pour tous les échantillons. Ceci ne semble pas être le cas.

Il est donc logique d'expliquer la variation de A en ayant recours aux défauts cristallins. On peut alors penser que la température puisse changer la position ou la charge électrique de certains défauts. Dans cet esprit nous avons cherché à mettre en évidence une énergie d'activation en écrivant A sous la forme :

$$A = A_o + A_1 \exp(-E_a/kT) \qquad \text{(XIII, 13)}$$

Cette loi décrit bien la variation expérimentale (fig. XIII, 5) et l'on obtient les valeurs respectives de A_o, A_1 et E_a :

échantillon n° 1 : 0,40 - 2,30 et 142 cm^{-1}
" 2 : 0,86 - 6,20 et 235 "
" 3 : 0,66 - 6,50 et 260 "
" 3' : 0,50 - 2,60 et 136 "

On peut lier les différents paramètres ci-dessus aux gran-

deurs physiques suivantes :

- A_o : concentration des défauts actifs à basse température
- A_1 : concentration des défauts activés
- E_a : énergie d'activation.

On remarquera que le rapport A_1/A_o varie sensiblement d'un échantillon à l'autre. Les centres activés sont, au moins en partie, différents des centres actifs à basse température, comme on pouvait s'y attendre.

Les énergies d'activation que l'on met en évidence sont faibles. Elles ne semblent pas suffisantes pour expliquer des changements de site par exemple. Il paraît plus vraisemblable de les lier à des niveaux (accepteurs ou donneurs) peu profonds, dont on n'a cependant jamais prouvé l'existence. Des mesures électriques permettraient d'éclaircir la situation, mais présentent de grosses difficultés expérimentales, car elles devraient être faites à basse température (100°K), où la résistivité de Cu_2O est très élevée. Etant donné que d'autres mécanismes sont susceptibles d'expliquer la loi (XIII, 13), il ne nous semble pas possible de conclure avec certitude sur l'origine de la variation de A avec la température.

Remarquons encore que la valeur de A reste toujours faible, même à 180°K. Les raies excitoniques ont souvent une largeur de l'ordre de 10 cm^{-1} ou plus, et il est à prévoir que le rôle des impuretés mis en évidence ici, soit dificile à observer dans la majorité des cas.

Notons également que le caractère quadrupolaire électrique des transitions vers le niveau 1S n'a pas été pris en considération. Nous nous sommes intéressés à un exciton déjà créé, et non à la manière dont il a été créé. Le modèle de Haken est donc applicable à toutes les raies excitoniques, sauf peut-être aux excitons de grand rayon, pour lesquels il ne modifierait pas le modèle initial de Toyozawa.

Pour terminer, rappelons que Schwab et al. [3] indiquent que les raies les plus fines qu'ils observent (à 20°K) ont un caractère lorentzien. (En fait ces auteurs remarquent que les raies ont un profil de Voigt à caractère lorentzien prononcé ; mais une étude détaillée de ce profil n'a pas été faite). Ceci

n'est pas en contradiction avec les présents résultats, car sur des échantillons assez purs, le modèle que nous utilisons prévoit la disparition du caractère gaussien. Cependant il ne nous paraît pas possible d'avancer de conclusions sur la forme exacte de la raie à basse température, car la fonction d'appareil apporte des erreurs trop importantes (cf. § XIII, 4).

XIII, 7 - CONCLUSIONS SUR L'ETUDE DE LA RAIE n=1

Nos expériences ont apporté des renseignements expérimentaux originaux, et le modèle théorique développé pour expliquer nos résultats améliore les théories précédentes.

A notre connaissance, notre tentative de séparation des effets de phonon et des effets d'impuretés sur le profil d'une raie excitonique est la première qui donne des résultats aussi nets.

Nous avons pu mettre en évidence des fluctuations du potentiel interne du cristal, qui provoquent un élargissement de la raie 1S, sans toutefois diffuser l'exciton étudié. Ceci précise le mode d'action de certaines impuretés et vient en complément aux expériences de Schwab et al., qui ont étudié leur nature. Cet ensemble de résultats permet de bien comprendre la variation de la largeur de la raie n=1, à basse température, en fonction de la qualité du cristal.

Nos expériences ont également montré que l'action des impuretés augmentait avec la température. Ceci est explicable en faisant intervenir des centres activés, mais de nouvelles expériences seraient nécessaires pour préciser la nature exacte du phénomène.

Nous n'avons mis en évidence aucune diffusion de l'exciton par les impuretés. Celles-ci sont cependant certainement présentes et sont responsables de l'absence de luminescence excitonique. Elles peuvent cependant être assez faibles pour ne pas être observables : en supposant qu'elles apportent une contribution de 10^{-1} cm^{-1} à la largeur de la raie, la durée de vie de l'exciton, en présence de ces seules diffusions, serait de $3\ 10^{-10}$ sec. La durée de vie radiative de l'exciton, calculée à partir du facteur f de la raie 1s, est de l'ordre de 3 sec.[3].

On comprend aisément que la recombinaison radiative de l'exciton soit difficile à observer, même si des diffusions par les impuretés ne sont pas détectées dans des expériences comme les nôtres.

Enfin, nous avons analysé les diffusions de l'exciton par les phonons à l'aide de la théorie de Toyozawa. Nous mettons ainsi en évidence la participation des phonons acoustiques et celle des phonons optiques. Pour les premiers, les résultats expérimentaux semblent explicables avec la théorie du potentiel de déformation [14]. Pour les seconds, nous avons supposé que les phonons L.O. étaient les plus actifs et trouvons un accord satisfaisant entre l'expérience et les calculs fondés sur la théorie du polaron [15]. Le rôle des phonons est donc clairement expliqué et complète les données déjà acquises, pour Cu_2O, sur le couplage exciton-phonon.

XIII, 8 - ANALYSE DE QUELQUES EXPERIENCES ET CONCLUSIONS SUR LE COUPLAGE EXCITON-PHONON DANS Cu_2O

Avant de conclure sur le couplage exciton-phonon, nous essaierons de faire le point sur ce sujet en rappelant quelques résultats expérimentaux obtenus par d'autres chercheurs et par nous-mêmes.

XIII, 8, 1 - Profil des raies de la série-jaune

Plusieurs études expérimentales des raies P [16 à 19] ont montré que celles-ci sont de forme lorentzienne assymétrique. Leur largeur décroît avec le nombre quantique principal n. Celle de la raie 2P est de 25 cm^{-1} et celle des raies 4P et 5P de l'ordre du cm^{-1} à 4,2°K [19]. L'assymétrie est généralement assez prononcée, et toutes les raies sont plus étendues du côté des faibles énergies que du côté des grandes énergies ($\Delta > 0$). Pour 2P la valeur de Δ est de l'ordre de 0,30 à basse température [16 à 19].

La forte largeur de la raie 2P, comparée à celle de la raie 1S, et son assymétrie ont été attribuées [1, 20] à l'existence de transitions interbandes entre les états 2P et 1S de la série jaune. Dans un article récent, Shindo et al. [19] effectuent des calculs qui confirment ce point de vue et montrent que

l'effet des phonons L.O. est prépondérant. Par ailleurs les mêmes auteurs montrent que les processus interbandes vers l'état final 1S, avec phonons L.O., sont responsables de la largeur des raies 3P, 4P, etc. à basse température.

L'étude des raies P à haute température (T>60°K) est délicate, en raison des difficultés rencontrées pour définir le fond continu d'absorption qui s'ajoute à l'absorption des raies. Il semble, d'autre part, que les expériences réalisées à ce jour, aient été faites avec des résolutions insuffisantes pour bien suivre l'évolution des raies 3P, 4P, etc. Les résultats obtenus sur 2P par différents auteurs (16 à 18) concordent : la largeur est constante jusqu'à 60°K, puis augmente à peu près linéairement par la suite. Cette variation a généralement été interprêtée en termes de phonons acoustiques. Le large domaine de température où la raie a une largeur constante suggère cependant que les phonons optiques soient davantage à incriminer. Ceci est en accord avec les conclusions de Shindo et al., mais devrait être confirmé par une analyse numérique.

En conclusion, retenons que la théorie de Toyozawa semble bien s'appliquer à la série jaune, au moins à basse température (19). Contrairement à la raie 1S, les raies P sont élargies par les diffusions interbandes, mais dans les deux cas les phonons L.O. ont une action importante.

XIII, 8, 2 - Transitions indirectes

L'étude des transitions indirectes a fait l'objet du chapitre XII. Rappelons que les transitions les plus intenses ont lieu vers l'état 1S et font intervenir les phonons Γ_{12}^-, de nombre d'onde 105 cm^{-1}. Elles ont pu être expliquées en tenant compte de la proximité des bandes de conduction Γ_1^+ et Γ_{12}^-.

XIII, 8, 3 - Déplacement des raies des séries jaune et verte

Il est connu depuis longtemps (21) que ces séries se déplacent de façon identique, vers les faibles énergies quand la température T augmente. Ce déplacement est proportionnel à (21) :

$$n(\hbar\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

où $\hbar\omega$ = 105 cm^{-1}. La branche de phonon Γ_{12}^- en estdonc responsable.

On sait, d'autre part [22], que les séries bleue et violette ne se déplacent pas sous l'action de T. On peut en conclure, sans trop de risques, que seule la bande de conduction Γ_1^+ (fig. XV, 5) est sensible à l'effet de T.

Cependant, la loi expérimentale ci-dessus appelle plusieurs remarques :

i) aucun élément linéaire n'y apparaît. Ceci montre, d'après les données du paragraphe III, 3 que l'action de la dilatation du réseau sur les bandes Γ_{25}^+ et Γ_1^+ est faible.

ii) l'action des phonons acoustiques et L.O. ne se manifeste pas. Ceci confirme l'existence de faibles couplages entre les électrons et ces modes.

iii) l'action prépondérante de la branche Γ_{12}^- est a priori surprenante. Pour tenter de l'expliquer, reprenons aux données du paragraphe III, 3.

Nous y avons vu que le déplacement des bandes est dû à des processus intra- ou inter-bandes, l'action des premiers étant normalement la plus importante. Cependant ce déplacement (par diffusions intrabande) et l'élargissement d'une raie excitonique font intervenir les mêmes grandeurs physiques, comme on le constate aisément en comparant, par exemple, les ralations (III, 23) et (III, 29). Les résultats obtenus ici sur la raie 1S et ceux de Shindo et al. sur les raies P, montrent que les phonons L.O. sont les plus actifs dans les phénomènes intrabandes, et nous avons même pu exclure, après analyse de nos résultats, une action sensible des phonons Γ_{12}^-.

Pour éviter cette contradiction, il est nécessaire d'expliquer le déplacement de la bande de conduction Γ_1^+ par des diffusions interbandes. Or nous savons, après étude des transitions indirectes vers l'état 1S que de telles diffusions entre Γ_1^+ et Γ_{12}^- sont effectives, et relativement intenses. Elles font en outre intervenir le phonon Γ_{12}^-.

Ce processus est capable d'expliquer le sens et la grandeur du déplacement (cf. § III, 3). Comme nous l'avons noté au chapitre III, la bande de conduction Γ_{12}^- doit être peu affectée, car elle est vide, même au voisinage de k=0(qui n'est pas un minimum absolu de la bande, d'après Dahl et Switendick [23]).

Remarquons également que la bande de valence Γ_{25}^{+} est sans doute également peu affectée par les diffusions interbandes, aucune bande assez proche d'elle-même n'étant capable de produire de tels processus (fig. IV, 3).

En conclusion, on peut dire que les bandes de valence Γ_{25}^{+} et de conduction Γ_{1}^{+} se déplacent sans doute très légèrement sous l'action des phonons acoustiques et L.O., intervenant dans les diffusions intrabandes considérées au paragraphe (III, 3). Des estimations faites à partir de nos résultats sur la raie 1S indiquent un déplacement de quelques cm^{-1} seulement à 150°K. Le déplacement le plus important est dû à l'interaction entre les bandes de conduction Γ_{1}^{+} et Γ_{12}^{-}, sous l'action des phonons Γ_{12}^{-}. Il s'explique donc davantage par la disposition relative des bandes que par la nature de la bande Γ_{1}^{+} proprement dite.[24]

Les interactions entre les bandes Γ_{1}^{+} et Γ_{12}^{-} intervenant également dans les transitions indirectes vers le niveau 1S, il serait possible de vérifier le bien fondé de l'explication que nous donnons.

XIII, 8, 4 - Conclusions sur le couplage exciton-phonon dans la série jaune de Cu_2O

Les expériences rapportées au chapitre XII et dans le présent chapitre ont généralement pu être expliquées à l'aide des théories couramment admises [14, 15].

Dans les différents exemples que nous avons rencontrés, l'hypothèse d'un faible couplage exciton-phonon a été confirmée à la fois pour les phonons acoustiques et optiques. Dans les deux cas, nous trouvons un bon accord entre l'expérience et la théorie (potentiel de déformation pour les phonons acoustiques [14], et théorie du polaron pour les phonons optiques [15]).

Nos expériences ont également montré la validité de la structure de bande de Dahl et Switendick [23], qui permet de bien comprendre les intensités relatives des différentes transitions vers l'état 1S.

L'effet le plus surprenant observé dans la série jaune nous paraît être le déplacement de la bande de conduction Γ_{1}^{+}, qui serait dû non à des effets intrabandes, mais à des effets interbandes. Il n'existe pas, à notre connaissance d'autres exemples de ce type.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE XIII

1) Y. TOYOZAWA, Progr. Theor. Phys. 20, 53 (1958).
2) J.C. MERLE, Thèse de 3e cycle, Strasbourg (1966).
J.C. MERLE, M. CERTIER et S. NIKITINE, J. de Phys., 28, C3, 92 (1967).
3) C. SCHWAB, Thèse d'état, Strasbourg (1970).
C. SCHWAB, A. GOLTZENE, B. MEYER et S. NIKITINE, Phys. Stat. Sol.(b), 60, 651 (1973).
4) H. HAKEN, Communication privée - Voir également la référence 5.
5) J.C. MERLE, S. NIKITINE, H. HAKEN, Phys. Stat. Sol.(b), 61, 229 (1974).
6) E.F. GROSS et A.A. KAPLYANSKI, Soviet Phys.-Solid State, 2, 353 (1960).
S. NIKITINE, J.B. GRUN et M. CERTIER, Phys. Kond. Materie, 1, 214 (1963).
7) J.P. ZIELINGER, M. TAPIERO et C. NOGUET, Ann. Phys., 7, 95 (1972).
8) D.W. POSENER, Austral. J. Phys., 12,184 (1959).
9) H.J. KOSTKOWSKI et A.M. BASS, J. Opt. Soc. Amer. 46, 1060 (1956).
10) S. NIKITINE, M. SIESKIND et G. PERNY, C.R. Acad. Sci., 238, 1987 (1954).
11) C. CARABATOS, Phys. Stat. Sol., 37, 773 (1970).
12) M. CERTIER, Thèse d'état, Strasbourg (1969).
13) E.F. GROSS, F.I. KREINGOLD et U.L. MAKAROV, JETP Lett., 15, 269 (1972).
14) J. BARDEEN et W. SCHOKLEY, Phys. Rev., 80, 72 (1950).
15) H. FROHLICH, Adv. in Phys., 3, 325 (1954).
16) J.B. GRUN et S. NIKITINE, J. Phys. Radium, 24, 355 (1963).
17) L.P. ZVEREV, M.M. NOSKOV et M.Y. SHUR, Sov. Phys. Solid State, 2, 2357 (1961).
18) T. UENO, J. Phys. Soc. Japan, 26, 438 (1969).
19) K. SHINDO, T. GOTO et T. ANZAI, à paraître dans J. Phys. Soc. Japan.
20) R.J. ELLIOTT, C.R. Conf. int. semicond., Prague, 1960, p. 408.

21) S. NIKITINE, M. SIESKIND et G. PERNY, C.R. Acad. Sci., 238, 1987 (1954).

22) A. DAUNOIS, J.L. DEISS et B. MEYER, J. Phys., 27, 142 (1966).

23) J.P. DAHL et A.C. SWITENDICK, J. Phys. Chem. Solids, 27, 931 (1966).

24) S. BRAHMS, J.P. DAHL et S. NIKITINE, J. de Phys. Sup. C3, 32 (1967).

Dans le présent travail, nous avons mis au point des méthodes de mesure très précises que nous avons utilisées sur des montages spectrographiques à haute résolution. Ceci nous a permis un apport expérimental original concernant les effets magnéto-optiques et certains effets liés au couplage exciton-phonon dans la série jaune de Cu_2O.

Le comportement de celle-ci, en présence d'un champ magnétique, a été étudié par différents auteurs dans le domaine 0-150 KG, mais n'avait pu être expliqué de façon convaincante, faute de certaines informations expérimentales. Nos résultats apportent une partie des éléments nécessaires à une compréhension totale des effets observés jusqu'ici. Ils nous ont permis de développer un modèle utilisant une théorie de perturbations, qui semble bien rendre compte des effets observés en présence de champs faibles.

L'extrême complexité du spectre, en présence de champs intermédiaire et fort pose encore de nombreux problèmes, aussi bien expérimentaux que théoriques. Le présent travail permet cependant de bien cerner ces problèmes et de dégager certains axes de recherches futures.

Lors de notre étude du profil de la raie n=1 en fonction de la température, nous avons pu séparer les effets respectifs des impuretés et des phonons dans les processus d'élargissement de la raie, grâce à un modèle dû au professeur Haken. Ceci nous a permis de déterminer le mode d'action de certaines impuretés, dont la nature a été précisée par d'autres chercheurs.

L'action des phonons intervenant dans l'élargissement de la raie 1S ainsi que dans les transitions interbandes et dans le déplacement de la série jaune a été analysée. Nous avons montré que la majorité des effets observés est attribuable à l'action conjuguée des phonons acoustiques et longitudinaux optiques. Pour chacun de ces modes, le couplage avec les porteurs est faible. Les valeurs des constantes de couplage déduites de l'expérience et de la théorie sont en outre en bon accord.

Pour expliquer de façon cohérente l'ensemble des phénomènes liés aux interactions exciton-phonon, nous avons été amenés à lier le déplacement des séries jaune et verte à des diffusions interbandes entre les deux bandes de conduction les plus basses. Un tel phénomène est a priori surprenant, mais paraît tout à fait conforme aux résultats expérimentaux.

Lors de l'analyse de nos résultats, nous avons bénéficié de la grande quantité de données expérimentales et théoriques disponibles pour Cu_2O. En particulier, les calculs récents de la structure de bande et des modes de vibration du réseau, ainsi que les résultats expérimentaux concernant les variations du spectre en fonction de la température ou d'une perturbation externe, nous ont énormément aidés.

En revanche, nos résultats, sans toujours apporter de preuves décisives, confirment certains calculs et permettent de mieux comprendre certaines expériences antérieures. Ils devraient également susciter de nouvelles recherches, comme des études en présence de pressions uniaxiales, qui pourraient confirmer certaines interprétations avancées ici.